Beiträge zur Kenntnis der Milchsäure

Die Verteilung der Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure zwischen Wasser und Aether bezw. Wasser und Amylalkohol als Grundlage für die analytische Bestimmung dieser Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

Sektion II

der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 10. Februar 1930

von

Paul Schmitt

aus Köln.

München

— 1930 —

Beiträge zur Kenntnis der Milchsäure

Die Verteilung der Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure zwischen Wasser und Aether bezw. Wasser und Amylalkohol als Grundlage für die analytische Bestimmung dieser Säuren.

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der
Hohen Philosophischen Fakultät
Sektion II
der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 10.Februar 1930

von
P a u l S c h m i t t
aus Köln.

M ü n c h e n
- 1 9 3 0 -

Ausführung:
Vervielfältigungsanstalt M. H u n o l d

Berichterstatter: Herr Professor Dr. B l e y e r

Tag der mündlichen Prüfung: 4.Juni 1930

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit

--

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547414_0029

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Pharmazeutische- und Lebensmittel-Chemie der Universität München, das unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. B. B l e y e r steht, in der Zeit vom Sommer-Semester 1928 bis Winter-Semester 1929/30 ausgeführt.

Die Anregung hierzu erhielt ich von Herrn Privatdozenten Dr. R. D i e t z e l , der die Arbeit auch leitete und mir bei ihrer Ausführung mit seinem Rat jederzeit zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Privatdozenten Dr. R. D i e t z e l , für das Wohlwollen und Interesse, das sie meinen Studien jederzeit entgegenbrachten, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. In Dankbarkeit gedenke ich auch der Förderung durch den früheren Direktor des Instituts, den am 30.September 1928 verstorbenen Geheimen Regierungsrat, Herrn Prof. Dr. phil, Dr. med., Dr.-Ing. E.h. T h. P a u l .

Inhalt

Seite

A. Allgemeines und Zweck der vorliegenden Arbeit 1

B. Versuchsmethodik 3

I. Darstellung und Prüfung der untersuchten Präparate 3
1. Milchsäure 3
2. Glykolsäure 5
3. α-Oxybuttersäure 5

II. Herstellung und Prüfung der benützten Reagenzien 6

III. Versuchsanordnungen 8

C. Die elektrolytische Dissoziation der Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure 9

I. Leitfähigkeit der Kaliumsalze dieser drei Säuren 9

II. Bestimmung des Grenzwertes λ_∞ des molaren Leitvermögens mittels des Kohlrausch'schen Quadrat- und Kubikwurzelgesetzes 10

III. Leitfähigkeit der anhydridfreien Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure sowie ihre Dissoziationskonstanten . . 17

IV. Interpolationsverfahren zur Berechnung des Dissoziationsgrades α der drei untersuchten Säuren 17

D. Verteilung von anhydridfreier, anhydridhaltiger und technischer Milchsäure sowie von Glykolsäure und α-Oxybuttersäure zwischen Wasser und Aether sowie zwischen Wasser und Amylalkohol 26

I. Der Nernst'sche Verteilungssatz als Grundlage für die ausgeführten Verteilungsversuche 26

II. Verteilung von anhydridfreier, anhydridhaltiger und technischer Milchsäure 28
a) anhydridfreie Säure zwischen Amylalkohol und Wasser . . . 28
b) anhydridfreie Säure zwischen Aether und Wasser 30
c) anhydridhaltige Säure und technische Säure zwischen Aether und Wasser 35
d) anhydridhaltige Säure und technische Säure zwischen Amylalkohol und Wasser 35

III. Verteilung von α-Oxybuttersäure:
a) zwischen Amylalkohol und Wasser sowie Amylalkohol und n/2 Schwefelsäure 44
b) zwischen Aether und Wasser sowie Aether und n/2 Schwefelsäure 47

IV. Verteilung von Glykolsäure:
a) zwischen Amylalkohol und Wasser sowie Amylalkohol und n/2 Schwefelsäure 50
b) zwischen Aether und Wasser sowie Aether und n/2 Schwefelsäure 53

Seite

E. Polymerisation der anhydridfreien Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure 56

a) Bedeutung der Assoziation des verteilten Stoffes im Nernst'schen Verteilungssatz 56
b) Polymerisation der Milchsäure in Amylalkohol 56
c) Polymerisation der Milchsäure in Aether 58
d) Polymerisation der α-Oxybuttersäure und Glykolsäure in Amylalkohol 59
e) Polymerisation der α-Oxybuttersäure und Glykolsäure in Aether 60

F. Die wahren Verteilungskoeffizienten der Milchsäure . . . 61

G. Bemerkungen über die Anwendung der Verteilungskoeffizienten zu analytischen Zwecken 64

H. Zusammenfassung 65

A. Allgemeines und Zweck der vorliegenden Arbeit.

Durch neuere Forschungen hat die Milchsäure sowohl als Hilfsstoff in den Lebensmittelgewerben eine große Bedeutung erlangt, als auch vom Standpunkt der Stoffwechsellehre und Gärungschemie erhöhtes Interesse gewonnen, insbesondere für alle die Fragen, die sich mit dem Kohlehydratabbau befassen.

Seitdem es in den letzten Jahren gelungen ist, neben der chemisch reinen und technischen Milchsäure zu niedrigen Preisen auch eine Genußmilchsäure (reine Milchsäure für Nahrungs- und Genußmittel) in den Handel zu bringen, ist sie schnell ein wichtiger Hilfsstoff in der Lebensmittelindustrie geworden. Sie findet ausgedehnte Verwendung zur Herstellung alkoholfreier Getränke und Fruchtbonbons, ferner als Zusatz zu Fruchtkonserven, Kunsthonig usw. und ist geeignet, in diesen Verwendungsbereichen mit der Zitronensäure und Weinsäure in Wettbewerb zu treten. Nach neueren Versuchen soll sie auch in der Brotbäckerei mit Vorteil angewendet werden können. In Deutschland hat man die Verwendung von Milchsäure in Genußmitteln herangezogen, als der Bezug der früher meist zu diesem Zweck benutzten Säuren, der Weinsäure und der Zitronensäure, durch die Absperrung vom Weltverkehr immer mehr erschwert wurde. Insofern spielte die Milchsäure damals gleichsam die Rolle eines Ersatzmittels. Wie aber bei vielen unter dem Druck des Weltkrieges eingeführten sog. Ersatzmitteln machte man auch bei der Milchsäure die Erfahrung, daß die Bezeichnung „Ersatz" keineswegs die etwas herabsetzende Bedeutung verdient, die ihr bei manchen anderen Produkten beigelegt worden ist, sondern daß die Einführung des einheimischen Erzeugnisses sogar als ein Fortschritt bewertet werden muß.

Die Milchsäure ist ein wesentlicher Bestandteil von zahlreichen Nahrungsmitteln, die von den Menschen seit undenklichen Zeiten gebraucht und hochgeschätzt werden; es sei erinnert an die saure Milch, Yoghurt-Milch oder verwandte Getränke, wie Kefir und Kumys. Sie hat, wie aus den grundlegenden Arbeiten von M e t s c h n i k o f f hervorgeht, eine günstige Wirkung auf die Darmtätigkeit. Nach der Ansicht namhafter Physiologen macht sich ein Mangel an Milchsäure in den Körpergeweben dadurch bemerkbar, daß ein starkes Mattigkeitsgefühl auftritt. Ihre therapeutische Verwendung beginnt in neuerer Zeit an Bedeutung zuzunehmen, wie die Einführung einer großen Zahl von Milchsäurepräparaten (Normolactol, Lacalut u.a.) in den Arzneischatz und deren günstige Beurteilung zeigen. Auf Grund dieser Tatsachen und des am 29. Juli 1915, d.h. zu Beginn der Einführung der Milchsäure als Zusatz zu Limonaden, abgegebenen Gutachtens des Reichsgesundheitsamtes darf an der günstigen physiologischen Wirkung der Milchsäure nicht mehr gezweifelt werden. Hinzu kommt, daß nach den Untersuchungen von Th. P a u l und seinen Mitarbeitern[1] die Milchsäure in bezug auf den sauren Geschmack sehr günstig zu beurteilen ist, und daß ferner die mit Milchsäure hergestellten Getränke hinsichtlich der Haltbarkeit großen Anforderungen genügen.

Es ist erwiesen, daß im tierischen Organismus der Kohlehydratabbau über die Milchsäure als Zwischenstufe führt. Dieser Abbau erfolgt in der tierischen Zelle stufenweise; von den zu erwartenden Zwischenstufen ist die d-Milchsäure über jeden Zweifel sichergestellt. Ihre Konfiguration wurde durch Ueberführung von natürlicher l-Aepfelsäure in d-Milchsäure erwiesen.

---

1) Th.Paul, R.Dietzel und K.Täufel: Physikalisch-chemische Untersuchungen über die saure Geschmacksempfindung. Ztschr.Elektrochem.28, 435 (1922). R.Dietzel: Saurer Geschmack und Wasserstoffionen-Konzentration. Kolloid-Ztschr.40, 240 (1926).

Es war ferner lange bekannt, daß Milchsäure in den Muskeln auftritt; jedoch wurde ihre Herkunft zweifelhaft, als man erkannt hatte, daß auch d-Alanin Milchsäure liefern kann. Die letzten Zweifel darüber, ob aus Glykose Milchsäure entstehen kann, sind jetzt behoben, und es bleibt nur noch festzustellen, wie die Bildung dieser Säure sich vollzieht.

Die Erforschung der lebensmittelchemischen und physiologischen Bedeutung der Milchsäure und aller damit im Zusammenhang stehenden Fragen ist insbesondere durch den Umstand sehr behindert worden, daß es lange Zeit hindurch an einem geeigneten Verfahren fehlte, die Milchsäure in exakter Weise quantitativ zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung der Milchsäure in tierischen und pflanzlichen Stoffen bereitet insofern Schwierigkeiten, als sie hierbei von störenden Säuren abgetrennt werden muß. Ein Verfahren, das vielfach, z.B. bei der Bestimmung der Milchsäure im Wein angewendet wird, beruht darauf, daß man die Milchsäure zusammen mit den anderen Säuren (Weinsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure usw.) durch Aether in geeigneten Apparaten extrahiert, die Essigsäure durch Wasserdampfdestillation aus dem ätherischen Auszug entfernt und das Bariumlaktat mittels 60 - 70%igen Alkohols von den übrigen Bariumsalzen abtrennt. Umständlich und zeitraubend ist hierbei, daß zur vollständigen Erschöpfung der Milchsäure ein 24 bis 48stündiges Extrahieren in geeigneten Apparaten nötig ist.

Ein von E. O h l s o n [1] angegebenes Verfahren, bei dem als Extraktionsflüssigkeit an Stelle von Aether Amylalkohol angewendet wird, bedeutet einen wesentlichen Fortschritt, da der Verteilungskoeffizient zwischen Milchsäure und Amylalkohol weit günstiger ist als derjenige zwischen Milchsäure und Aether. Die langwierigen Arbeiten, die zur vollständigen Extraktion der Milchsäure notwendig sind, können nun vermieden werden, wenn auf diese verzichtet und dafür die zu untersuchende Lösung nur bis zur Einstellung des Gleichgewichtes mit dem zur Extraktion dienenden Lösungsmittel geschüttelt wird. Nach N e r n s t läßt sich dann, wenn man den Verteilungskoeffizienten zwischen Milchsäure und dieser Flüssigkeit unter den vorliegenden Bedingungen kennt, der Milchsäuregehalt der zu untersuchenden Lösung aus der in der Verteilungsflüssigkeit gefundenen Menge berechnen.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der praktischen Durchführung dieses Gedankens. Die Verteilungskoeffizienten der Milchsäure erwiesen sich hierbei auch bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation als nicht konstant, sondern als abhängig von der Konzentration, wobei sich der Gang der Verteilungskoeffizienten durch Polymerisation der Milchsäure in dem organischen Lösungsmittel erklären ließ. Es wurden deshalb auch die Polymerisationskonstanten der Milchsäure in Aether und Amylalkohol ermittelt und die Untersuchungen aus Analogiegründen auf die Glykolsäure und α-Oxybuttersäure ausgedehnt.

Die bisher von J. P i n n o w [2], E. O h l s o n [3], G. R i e s e n f e l d [4], R. E g e [5], W. U. B e h r e n s [6] sowie R. D i e t z e l und E. R o s e n b a u m [7] ausgeführten Untersuchungen zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten der Milchsäure zwischen Wasser und Aether bezw. Amylalkohl enthalten nur wenig Zahlenmaterial. Die Verteilungskoeffizienten sind außerdem nicht mit genügend großer Genauigkeit ermittelt worden, um für exakte analytische Zwecke in Betracht zu kommen. So hat, um nur ein Beispiel zu nennen, J. P i n n o w , der bei 15° einen Gang des Verteilungskoeffizienten der Milchsäure von 12,07 bis 9,19 beobachtete, wegen Nichtberücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation nicht den wahren, sondern nur den

---

1) E.Ohlson, (Phys.Inst.Lund) Skand.Archiv f.Physiol.33, 231 (1916).
2) J.Pinnow: Ztschr.analyt.Chem.54, 330 (1915).
3) E.Ohlson, (Phys.Inst.Lund) Skand.Arch.f.Physiol.33, 231 (1916).
4) G.Riesenfeld: Ztschr.analyt.Chem.109, 249 (1920).
5) R.Ege: Ztschr.analyt.Chem.134, 476 (1923).
6) W.U.Behrens: Ztschr.analyt.Chem.69, 97 (1926).
7) R.Dietzel und E.Rosenbaum: Biochem.Ztschr.185, 275 (1927).

auf die Gesamtmenge der Milchsäure bezogenen Verteilungskoeffizienten ermittelt, der mit der Konzentration variiert.

Aus dem Zweck, den die vorliegende Arbeit verfolgt, ist ersichtlich, daß besonderes Gewicht auf größtmögliche Genauigkeit der Versuchsergebnisse gelegt werden mußte. Es wurde deshalb auf die Darstellung der benutzten Präparate sowie auf die Reinigung der übrigen verwendeten Reagenzien die größte Sorgfalt verwendet.

B. Versuchsmethodik

I. Darstellung und Prüfung der benützten Präparate.

1. Milchsäure ($CH_3 . CHOH . COOH$)

Anhydridhaltige Milchsäure

a) Qualitative Prüfung nach dem D.A.B.6

Es wurde eine chemisch reine Milchsäure D.A.B.6 von ungefähr 90 Gew.-% der Byk-Guldenwerke Berlin, ferner eine von ungefähr 80 Gew.-% bezw. 60 Gew.-% sowie eine technische Milchsäure der Chemischen Fabrik C.H.Boehringer und Sohn, Niederingelheim am Rhein, benutzt. Diese Säuren wurden zunächst nach dem Deutschen Arzneibuch 6.Ausgabe qualitativ auf ihre Reinheit geprüft. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Milchsäure, geprüft nach dem D.A.B.6

auf:	90%,D.A.B.6	80%	60%	50% techn.
Schwermetallsalze	-	-	-	-
SO_4''-Ion	Spuren	schwach	deutlich	deutlich
$Ca^{\circ\circ}$-Ion	-	Spuren	deutlich	schwach
Cl'-Ion	-	-	deutlich	sehr deutlich
$C_4H_4O_6''$-Ion	-	-	-	-
C_2O_4''-Ion	-	-	-	-
Mannit, Glycerin	-	deutlich	schwach	schwach

b) Bestimmung des Anhydridgehaltes.

Der Anhydridgehalt der 90%igen Handelsmilchsäure, die den Vorschriften des D.A.B.6 entsprach, wurde nach einem Verfahren ermittelt, welches R. D i e t z e l und R. K r u g [1] ausgearbeitet haben.

In einem Verseifungskolben aus Jenaer Glas wurde eine genau abgewogene

---

1) R.Krug: Das chemische Gleichgewicht zwischen Milchsäure und ihren Anhydriden in wässriger Lösung. Dissertation, München 1925.
Vergl.auch R.Dietzel und R.Krug: Ber.Dtsch.Chem.Ges.58, 1307 (1925); Arch.Pharm.264, 117 (1926).

Menge von ungefähr 1 g der 90%igen Säure mit 10 ccm destilliertem Wasser verdünnt und mit n/1 karbonatfreier Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Die neutralisierte Flüssigkeit wurde dann zur Verseifung der „Anhydride" mit 3 ccm n/1 Kalilauge versetzt und 5 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die überschüssige Lauge mit n/1 Salzsäure zurücktitriert. Die Berechnung der Gesamtsäure (Milchsäure + Laktylmilchsäure) aus der im ganzen verbrauchten Laugenmenge sowie die der freien Säure (Milchsäure + 1/2 Laktylmilchsäure) aus der bis zur ersten Neutralisation benötigten Menge Kalilauge geschah durch Multiplikation der erhaltenen Zahl mit 9 und Division mit der abgewogenen Substanzmenge. Das Ergebnis bei der untersuchten 90%igen Milchsäure D.A.B.6 war folgendes:

Gesamtsäure (Milchsäure + Laktylmilchsäure):	91,94%
Gehalt an freier, sofort titrierbarer Säure:	76,31%
Gehalt an „Anhydrid" (Laktylmilchsäure):	31,26%

Die Säure wurde nach Verdünnung mit Leitfähigkeitswasser auf die Normalität 1 gebracht und in dieser Konzentration für die späteren Verteilungsversuche benutzt, deren Ergebnisse in Tabelle 18 und 19 zusammengestellt sind.

Technische Milchsäure.

Ein ungefähres Bild des Reinheitsgrades der benutzten technischen Milchsäure (50 Gew.-%, C.H.Boehringer und Sohn, Niederingelheim am Rhein) erhält man aus Tabelle 1. Ihr Anhydridgehalt wurde nach dem gleichen Verfahren bestimmt, das bei der 90%igen Säure angewandt wurde. Der Gehalt an Milchsäure und „Anhydrid" betrug:

Gesamtsäure (Milchsäure + Laktylmilchsäure):	51,77%
Gehalt an Anhydrid (Laktylmilchsäure):	7,82%

Mit Leitfähigkeitswasser entsprechend verdünnt, diente die Säure zu den in Tabelle 20 und 21 angeführten Verteilungsversuchen.

Anhydridfreie Milchsäure.

Zur Herstellung der anhydridfreien Milchsäure wurde Bariumlaktat verwandt, das von der Firma Schering-Kahlbaum A.G., Berlin bezogen wurde. Die Analyse ergab:

$C_6H_{10}O_6Ba$, berechnet: $Ba^{\cdot\cdot}$ = 43,55%, H_2O = -

gefunden : $Ba^{\cdot\cdot}$ = 43,07%, H_2O = 1,98%

Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes geschah durch längeres Erhitzen des Salzes auf 58°. Höhere Temperaturen wurden vermieden, da Bariumlaktat bei Temperaturen oberhalb 60° bereits einen merklichen Zerfall in Bariumdilaktat erleidet:

$$(CH_3.CHOH.COO)_2\,Ba \xrightarrow[60°]{\text{über}} H_2O + O\begin{matrix}\diagup CH.(CH_3).COO \diagdown \\ \diagdown CH.(CH_3).COO \diagup\end{matrix}Ba$$

Der Gehalt an Ba, berechnet auf $C_6H_{10}O_6Ba$, betrug also nach der Trocknung 99,43% des theoretischen.

Zu einer nicht zu konzentrierten wässerigen Lösung von 100 g Bariumlaktat wurde in der Siedehitze reine Schwefelsäure von der Normalität 8-10 zugesetzt und zwar etwas weniger als die berechnete Menge. Der geringe, restliche Teil der erforderlichen Schwefelsäure wurde vorsichtig tropfenweise zugegeben, indem fortlaufend der Lösung entnommene filtrierte Proben durch Zusatz von Schwefelsäure auf überschüssiges Bariumlaktat geprüft wurden, bis in diesem weder auf Zusatz von Schwefelsäure noch von Bariumlaktat eine Trübung eintrat. Nach längerem Stehen hatte sich dann der Niederschlag von Bariumsulfat klar abgesetzt, so daß die darüberstehende anhydridfreie Milchsäurelösung nach vorsichtigem Dekantieren mühelos und wiederholt durch gehärtete Filter filtriert werden konnte. Die Konzentration der erhaltenen Lösung wurde durch Filtration unter Verwendung von Phenolphthalein als Indi-

kator festgestellt, daraufhin mit Leitfähigkeitswasser ungefähr auf die Normalität 1 verdünnt und durch nochmalige Titration der endgültige Gehalt an anhydridfreier Milchsäure bestimmt. Verwendung fand diese Säure bei den Leitfähigkeitsmessungen von Kaliumlaktat und von Milchsäure, sowie bei den in den Tabellen 14 - 17 ausgeführten Verteilungsversuchen.

2. Glykolsäure ($CH_2OH.COOH$)

Die benutzte Glykolsäure wurde von der Firma Schering-Kahlbaum A.G. bezogen und zwar das reinste von ihr geführte Präparat. Der Schmelzpunkt betrug 78 - 79° C. Eine etwa n/1-Lösung der Säure in Leitfähigkeitswasser diente zu den später folgenden Versuchen.

3. Darstellung von α-Oxybuttersäure ($CH_3.CH_2.CHOH.COOH$)

a) α-Brombuttersäure ($CH_3CH_2CHBr.COOH$) [1]

Als Zwischenprodukt für die Herstellung von α-Oxybuttersäure diente α-Brombuttersäure, die durch Einwirkung von trockenem Brom auf Buttersäure erhalten wurde. Die Buttersäure war das chemisch reinste Präparat der Firma Schering-Kahlbaum A.G. Von derselben Firma stammte auch das trockene Brom, welches unter der Bezeichnung „Kahlbaum" zur Analyse als reinste Qualität geführt wird.

In einem weiten Rundkolben wurden zu 100 g Buttersäure und 15 g rotem Phosphor 350 g des trockenen Broms so schnell aus einem Tropftrichter zugesetzt, daß die Reaktion immerfort lebhaft in Gang blieb. Nachdem die ganze Menge des Broms hinzugegeben worden war, ließ die Reaktion nach, so daß die Mischung noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden mußte, bevor sie schließlich in 400 ccm heißes Wasser langsam unter dauerndem Umrühren eingetropft wurde. Die Lösung wurde nach dem völligen Erkalten von ausgeschiedenem Oel abgegossen, dreimal mit 200 ccm Aether ausgeschüttelt und nach Verdampfen des Aethers der Rückstand der Auszüge im Vakuum fraktioniert. Die reine α-Brombuttersäure ging bei 108 - 110° C und 13 mm Druck als farbloses Oel über. Die Ausbeute betrug 97 g.

b) Verseifung der α-Brombuttersäure zu α-Oxybuttersäure [2].

Die erhaltenen 97 g α-Brombuttersäure wurden mit 500 ccm Wasser, welche die einer Molekel entsprechende Menge von Kaliumkarbonat gelöst enthielten, 5 - 6 Stunden in einem geräumigen Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung eingedampft und vorsichtig die berechnete Menge Salzsäure hinzugefügt. Das in der sirupartigen Lösung zum größten Teil ungelöst gebliebene Bromkalium und Chlorkalium wurde abgenutscht und das Filtrat wiederholt ausgeäthert. Ein Teil dieses ätherischen Auszuges wurde versuchsweise mit entwässerte Calciumchlorid getrocknet. Nach 24stündigem Stehen war jedoch das Calciumsalz derart voluminös aufgequollen, dass es die ganze Flüssigkeit erfüllte. Um festzustellen, worauf diese Erscheinung zurückzuführen sei, wurde die voluminöse Masse auf einer Porzellannutsche abgesaugt. Die Annahme, daß der ätherische Auszug eine solch große Menge Wasser enthalten hätte, war unwahrscheinlich. Eine Erklärung fanden wir in der Vermutung, das wasserfreie Calciumchlorid könne mit der α-Oxybuttersäure eine lockere Verbindung ähnlich der mit Wasser einge-

1) E.Fischer, Mouneyrat: Ber.Dtsch.Chem.Ges. 33, 2387 (1900).
2) Bischoff und Walden: Liebigs Annalen 279, 102 (1894).
Markownikoff: Liebigs Annalen 153, 242 (1870).

gangen sein. Wir lösten deshalb die ganz trocken abgesaugte fragliche Calciumchloridmasse in möglichst wenig verdünnter Salzsäure auf, um eine evtl. Bindung zu lösen, und extrahierten die Lösung wiederholt mit Aether. Letzterer wurde abgedampft und der dickflüssige Rückstand fraktioniert destilliert. Der bei 14 mm Druck zwischen 137° und 142° übergehende Anteil wurde besonders aufgefangen und erstarrte nach einiger Zeit zum größten Teil. Er stellte reine α-Oxybuttersäure dar, die nach den Angaben der Literatur einen Siedepunkt von 140° bei 14 mm besitzt, bei 43 - 44° schmilzt und einige Zeit nach dem Abkühlen noch flüssig bleibt [vergl. c)].

Der andere Teil des ätherischen Auszuges, der nicht mit entwässertem Chlorcalcium behandelt worden war, wurde sofort nach dem Abdampfen des Aethers der fraktionierten Destillation unterworfen und eine Säure von gleicher Beschaffenheit erhalten wie im ersten Fall.

c) Reinigung der α-Oxybuttersäure über das Zinksalz.

Die noch sehr zerfließliche Säure wurde mittels ihres Zinksalzes gereinigt und zwar durch Kochen der wässerigen, sehr verdünnten Säure mit wenig mehr als der berechneten Menge Zinkkarbonat. Nachdem die an α-oxybuttersäurem Zink heiß gesättigte Lösung zwecks Entfernung überschüssigen Zinkkarbonates filtriert worden war, kristallisierte beim Erkalten das in kaltem Wasser wenig lösliche Salz in sehr charakteristischen, warzenförmigen Aggregaten aus, die beim Zerreiben unter dem Mikroskop als Bündel erschienen, welche aus feinen vierseitigen Prismen bestanden. Es genügte, das Salz nochmals aus heißem Wasser umzukristallisieren, um es vollkommen rein zu erhalten. Es besitzt 2 Mol H_2O Kristallwassergehalt. Beim Trocknen auf 130° wurde das Wasser abgegeben und das rein weiße, wasserfreie Salz erhalten.

Das α-oxybuttersaure Zink wurde weiterhin in heißem Wasser gelöst, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung nach der Filtration in einer flachen geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade vorsichtig konzentriert, wobei zugleich überschüssiger Schwefelwasserstoff ausgetrieben wurde. Diese nochmals klar filtrierte, nahezu n/1 α-Oxybuttersäurelösung wurde zu den folgenden Versuchen benutzt.

II. Herstellung und Prüfung der benützten Reagenzien.

Leitfähigkeitswasser.

Für die später beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen, die Herstellung der benutzten wässrigen Lösungen sowie bei den Verteilungsversuchen wurde Leitfähigkeitswasser benutzt, das nach Th. Paul [1] hergestellt worden war. Bei der Paul'schen Methode wird ein eigens dafür konstruierter Destillationsapparat verwendet, der den Vorzug besitzt, in größerem Maßstabe zu arbeiten, so daß die geringen, niemals ganz auszuschaltenden Verunreinigungen sich auf eine große Wassermenge verteilen und auf diese Weise weniger wirksam sind. Als Ausgangsmaterial diente frisches, gewöhnliches Leitungswasser, das zunächst mit Kalkmilch und weiterhin mit Phosphorsäure vorbehandelt wird, um es möglichst weitgehend von organischen Verunreinigungen zu befreien. Das gewonnene Wasser besitzt eine durchschnittliche spezifische Leitfähigkeit von

$$K = 0{,}6 \cdot 10^{-6},$$

die bei Aufbewahrungszeiten von etwa zwei Monaten sich höchstens auf $1 \cdot 10^{-6}$ steigert. Zum größten Teil kann diese Zunahme der Leitfähigkeit durch ein erneutes Durchleiten von sorgfältig gereinigter, kohlensäure- und ammoniakfreier Luft wieder rückgängig gemacht werden.

---

1) Th. Paul: Apparat zur Herstellung und Aufbewahrung von reinem Wasser in größerer Menge. Ztschr. Elektrochem. 20, 170 (1914).

Karbonatfreie Kalilauge [1]

In ein luftdicht verschließbares Gefäß - es wurde ein großer Exsikkator mit mehrfach durchlochtem Einsatz und einem mit Tubus versehenen Deckel benutzt - wurden etwa 500 ccm Leitfähigkeitswasser gefüllt. Durch die Oeffnungen des Einsatzes ragten eine Anzahl Streifen von in das Wasser eintauchendem Filtrierpapier nach oben. Auf dem Einsatz befanden sich zwei übereinandergestellte Platinschalen, von denen die obere siebartig durchlocht und mit reinem metallischem Kalium angefüllt war. Es war dafür Sorge zu tragen, daß dieses auch von Spuren anhaftenden Petroleums und von Oxydationskrusten befreit war. Durch den Tubus wurde ein Glasrohr gesteckt, das am oberen Ende mit einem Natronkalkrohr verbunden war. Es diente einmal als Abzugsrohr für den Wasserstoff, ferner dazu, den Exsikkatorinhalt von der Kohlensäure der Luft abzuschließen. Die durch den Wasserdampf aus dem Kalium sich bildende Kalilauge tropfte durch die Sieblöcher der oberen Platinschale in die untere ab und sammelte sich hier an. Bei Anwendung von ungefähr 40 g Kalium war die Reaktion nach etwa 5 Tagen beendet. Man erhielt auf diese Weise eine hochkonzentrierte, karbonatfreie Lauge. Zur Verdünnung wurde in eine Titrierflasche, die mit Schutzvorrichtungen gegen das Eindringen von Kohlensäure versehen war, so viel Leitfähigkeitswasser gegeben, daß eine etwa n/1-Lösung entstand. Die Einrichtung der Titrierflasche gestattete, die Titerstellung der Lauge sowie deren Entnahme vorzunehmen, ohne daß die Flasche geöffnet wurde, d.h. ohne daß die in ihr befindliche Lauge mit der Luft in Berührung kam.

Reinigung des Aethers.

Der für die Verteilungsversuche benutzte Aether war einer gründlichen Vorbehandlung unterworfen worden. Zur Entfernung von etwaigem Alkohol wurde der von Kahlbaum bezogene Aether nach 24stündigem Stehen über Natriumdraht von diesem abdestilliert und wiederholt mit Leitfähigkeitswasser ausgeschüttelt. Zur Kontrolle wurden die wässerigen Auszüge jedesmal mit der Jodoformprobe auf Alkohol in der Weise geprüft, daß zunächst der Auszug gelinde erwärmt, weiterhin mit mehreren Körnchen Jod und dann tropfenweise mit Natronlauge versetzt wurde. Erst nach dem Ausbleiben der Jodoformreaktion wurde der Aether verwandt. Er kam also stets in mit Wasser gesättigtem Zustande zur Verwendung, was für seine Anwendung zu analytischen Zwecken wichtig ist. Der Siedepunkt des trockenen Aethers betrug 33,0° bei 720 mm, entsprechend 34,6 bei 760 mm, seine Dichte: $d^{20°}_{4°} = 0{,}714$.

Prüfung der Reinheit des benützten Amylalkohols.

Eine Probe des ebenfalls für Verteilungsversuche verwendeten Amylalkohols, ein reines Kahlbaum'sches Präparat, wurde zur Prüfung auf organische Verunreinigungen (Furfurol usw.) mit der gleichen Menge konzentrierter reiner Schwefelsäure geschüttelt. Es trat nur eine schwach gelbliche Färbung auf. Ebenso wurde eine andere Probe mit konzentrierter Kalilauge geschüttelt, wobei der Alkohol sich nicht verfärbte. Dieser benutzte Amylalkohol hatte einen Siedepunkt von 129,8° bei 720 mm entsprechend 131,4° bei 760 mm und eine Dichte: $d^{20°}_{4°} = 0{,}812$.

---

1) R.Dietzel und F.Schlemmer: Ztschr.anorg.Chem. 145, 381 (1925).

III. Versuchsanordnungen.

Als Gefäße für die Verteilungsversuche dienten 100 ccm fassende Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas. Verschlossen wurden sie durch Gummistopfen mit angesetzten Gummikappen, welche über den Hals der Kölbchen gestreift und mittels Bindfaden noch besonders umwickelt wurden, um eine vollkommene Abdichtung zu erzielen. Diese Gummistopfen sind im Handel unter dem Namen „Universalgummistopfen" erhältlich. Der wasserdicht schließende und die Ränder der Oeffnung vor Benetzung schützende Verschluß war notwendig, da die Kölbchen im Laufe der Versuche 2 Stunden lang unter Wasser in einem etwa 100 Liter fassenden Thermostaten langsam geschüttelt wurden. Ein Eindringen von Wasser oder eine Benetzung der kappenlosen Gummistopfen und Oeffnungsränder hätte beim späteren Abpipettieren zu Fehlern führen können. Die Kölbchen wurden an einem durch eine Wasserturbine betriebenen Rührwerk befestigt, das sich im Thermostaten befand, und durch welches das Schütteln ausgeführt wurde. Die Temperatur des Thermostaten wurde durch einen mit Calciumchloridlösung gefüllten elektrischen Thermoregulator konstant auf 20° ± 0,04°C gehalten.

Die Verteilungsversuche wurden in der Weise ausgeführt, daß bestimmte Mengen der jeweilig zu verteilenden Säure in den Kölbchen auf 25 ccm mit Leitfähigkeitswasser verdünnt, weiter mit 25 ccm des organischen Lösungsmittels, Aether oder Amylalkohol, versetzt und 2 Stunden in der vorher beschriebenen Weise geschüttelt wurden. Nach dieser Zeit wurden die Gefäße noch 5 Minuten lang im Thermostaten sich selbst überlassen, damit ein gutes gegenseitiges Absetzen der beiden Lösungsmittel erreicht wurde. Erst dann wurden sie nach sorgfältigem Abtrocknen, besonders der Verschlüsse geöffnet und Proben der oberen sowie unteren Phase mittels 10 ccm-Pipetten zur Ermittlung der jeweiligen Säurekonzentration entnommen. Letzteres hatte sehr sorgsam und doch schnell zu geschehen, um eine unnötig lange Berührung der Lösung mit Luftkohlensäure zu vermeiden. Bei den Verteilungsversuchen mit Aether wurde dessen große Flüchtigkeit durch die folgende Maßnahme berücksichtigt. Der Universalgummistopfen wurde bei der Oeffnung der Gefäße schnell durch einen anderen gut schließenden Gummistopfen ersetzt, in dessen zwei Bohrungen eine Pipette und ein kurzes enges Röhrchen angebracht waren. Durch Einblasen von Luft in das Röhrchen wurde die Pipette von der Spitze her gefüllt, ohne daß der Aether mit unnötig großen Mengen der Außenluft in Berührung kam, und ohne daß ein Unterdruck, wie er beim Füllen der Pipetten durch Saugen entsteht, die Verdampfung begünstigte. Das Volumen der Pipetten, das durch Auswägen mit Wasser festgestellt worden war, wurde für diese Versuche nicht auf „Ablauf", sondern gewissermaßen auf „Einguß" geeicht. Bei ihrer Benutzung wurde dementsprechend die nach dem Ablaufen die Pipettenwände noch benetzende Flüssigkeit durch dreimaliges Nachspülen mittels Leitfähigkeitswasser mit zur Analyse genommen.

Bei allen später beschriebenen Versuchen kamen für die Probeentnahmen nur die gleichen zwei Pipetten zur Verwendung und zwar die eine für die wässerige Phase und die andere für die Schicht mit dem organischen Lösungsmittel, so daß beim Vergleich besonders große Genauigkeit der Ergebnisse gewährleistet war. Der Säuregehalt der entnommenen Proben wurde je nach ihrer Konzentration durch Titration mit n/1- oder n/10-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bestimmt und der durch Luft bezw. Atmungskohlensäure entstehende Titrationsfehler dadurch vermieden, daß die Titration in geschlossenen Gefäßen ausgeführt wurde.

C. Die elektrolytische Dissoziation der Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure.

Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure sind schwächere Säuren und als solche in wässeriger Lösung nur wenig dissoziiert. Für die Ermittlung der genauen Verteilungskoeffizienten dieser drei Säuren zwischen Wasser und Aether bezw. Wasser und Amylalkohol ist jedoch auch diese geringe Dissoziation zu berücksichtigen und damit die Kenntnis ihrer Dissoziationskonstanten notwendig. Die Werte für diese Konstanten, wie sie sich in der Literatur finden (für α-Oxybuttersäure fanden sich keine Angaben), sind nicht von der gleichen Zuverlässigkeit und Genauigkeit, wie sie bei anderen Säuren vorliegen. Umfangreiche Untersuchungen führte W i. O s t w a l d aus. Er fand u.a. beim Vergleich homologer Säuren eine Abnahme der Konstanten sowohl mit wachsendem Molekulargewicht als auch mit steigender Verdünnung. Für die Milchsäure z.B. ermittelte er mit abnehmender Konzentration eine Verringerung der Dissoziationskonstante um etwa 4% (von $k = 1{,}39 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}33 \cdot 10^{-4}$)[1]. Als wahrscheinlichsten Wert gibt er $k = 1{,}38 \cdot 10^{-4}$ an. Es geht aus dem Schrifttum nicht einwandfrei hervor, ob W i. O s t w a l d bei seinen Leitfähigkeitsmessungen anhydrydfreie Milchsäure benützt hat, und ob der durch den Anhydrydgehalt bedingte Fehler berücksichtigt worden ist. Aus den Ergebnissen der elektrometrischen Titration der Milchsäure berechneten später Fr. A u e r b a c h und E. S m o l c z y k [2] die Dissoziationskonstante zu $k = 1{,}33 \cdot 10^{-4}$. R. D i e t z e l und E. R o s e n b a u m [3] erhielten für $k = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$, einen Wert, zu dem auch die von denselben Autoren durchgeführte Berechnung der Dissoziationskonstante der Milchsäure auf Grund der von J. Ch. G h o s h [4] entwickelten Anschauungen führte.

Wegen dieser Unsicherheiten wurden im folgenden sämtliche für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten erforderlichen Messungen bei obigen drei Säuren erneut ausgeführt, um ein zutreffendes und übersichtliches Bild der hier bestehenden Verhältnisse zu erhalten.

I. Leitfähigkeit der Kaliumsalze von reiner anhydridfreier Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure.

Der Ausdruck für die elektrolytische Dissoziationskonstante lautet

$$k = \frac{\lambda_v^2 \cdot c}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)}$$

In dieser Gleichung ist außer den unmittelbar meßbaren Werten λ_v, der molekularen Leitfähigkeit bei der Konzentration c Mol/Liter, noch λ_∞, die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, d.h. bei vollständiger Dissoziation der Säuren zu bestimmen. Dazu ist die Kenntnis der Leitfähigkeit eines Alkalisalzes der Säuren, am bequemsten die des Kaliumsalzes erforderlich. Es wurden also zu diesem Zweck Lösungen von anhydridfreier Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure, deren Herstellung in dem Abschnitt über Versuchsmethodik bereits ausführlich beschrieben wurde, mit karbonatfreier Kalilauge neutralisiert und nach der bekannten Methode von K o h l r a u s c h O s t w a l d mit Wechselstrom und Telefon die Leitfähigkeiten in den Verdünnungen 8 - 1024 Liter/Mol gemessen. Zur Aufnahme der zu untersuchenden

1) Wi.Ostwald: Ztschr.physikal.Chem.3, 191 (1889).
2) Fr.Auerbach und E.Smolczyk: Ztschr.physikal.Chem.110, 65 (1924).
3) R.Dietzel und E.Rosenbaum: Ztschr.Elektrochem.33, 196 (1927).
4) J.Ch.Ghosh: Ztschr.physikal.Chem.98, 211 (1921).

Lösungen diente ein Widerstandsgefäß nach A r r h e n i u s und als Temperaturbad der bereits erwähnte große Wasserthermostat, der konstant auf 18 ± 0,04° C gehalten wurde. Die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefäßes wurde bei der Versuchstemperatur von 18° vor und nach jeder Versuchsreihe mit n/50 Kaliumchloridlösung ermittelt, die nach den Angaben von K o h l r a u s c h und H o l b o r n aus reinstem Kaliumchlorid durch Lösen in geeichten Messgefäßen mit Leitfähigkeitswasser bei 18° C hergestellt und deren spezifische Leitfähigkeit zu $\varkappa_{18} = 0{,}002397$ angenommen wurde.[1] Die Herstellung des Leitfähigkeitswassers erfolgte in der früher beschriebenen Weise. Seine geringe Leitfähigkeit von $\varkappa = 0{,}6 \cdot 10^{-6}$, welche im wesentlichen von Kohlensäure herrührt, wurde nur bei den Messungen der Kaliumsalze der Säuren, nicht aber bei denjenigen der Säuren selbst in Abzug gebracht. Denn es ist anzunehmen, daß die elektrolytische Dissoziation der Kohlensäure durch die viel stärkere Milchsäure, Glykolsäure bezw. α-Oxybuttersäure fast vollständig zurückgedrängt wird. Die gefundenen Leitfähigkeitswerte sind für Kaliumlaktat in Tabelle 2, für Kaliumglykolat in Tabelle 3 und für Kalium-α-oxybutyrat in Tabelle 4 zusammengestellt.

Es ist bei der Betrachtung dieser Tabellen aufschlußreich, die molekularen Leitfähigkeitswerte der homologen Säuren zu vergleichen. Man erkennt, daß das Leitvermögen λ_v der Salze dieser drei Säuren in der homologen Reihe mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt, wie auch W i. O s t w a l d in seinen ausgedehnten Untersuchungen angibt.

v Liter/Mol	Glykolsäure λ_v	Milchsäure λ_v	α-Oxybuttersäure λ_v
8	89,12	85,12	82,24
1024	111,7	106,7	103,2

Die Werte für die Milchsäure ordnen sich zwischen diejenigen der Glykolsäure und α-Oxybuttersäure ein.

II. Bestimmung des Grenzwertes λ_∞ des molaren Leitvermögens mittels des Kohlrausch'schen Quadrat- und Kubikwurzelgesetzes.

Für die Ermittlung des Grenzwertes des molaren Leitvermögens λ_∞ einer Säure kommen im wesentlichen folgende Verfahren in Betracht:

a) das O s t w a l d 'sche Verdünnungsgesetz
b) das Verfahren von J. Ch. G h o s h [2]
c) die O s t w a l d - W a l d e n - B r o d i g'sche Additionsregel (O.W.B.-Regel)
d) das K o h l r a u s c h 'sche Quadrat- und Kubikwurzelgesetz.

In den folgenden Untersuchungen wurde die Methode von K o h l r a u s c h benutzt. Nach diesem Verfahren ergeben die molaren Leitfähigkeiten der Salze einbasischer organischer Säuren, wenn sie graphisch gegen die Quadrat- oder Kubikwurzel aus der Konzentration aufgetragen werden, in dem einen oder anderen Falle eine nahezu gerade Linie, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse den gesuchten Grenzwert darstellt. Bei Kaliumlaktat zeigte sich nun,

1) Kohlrausch und Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte, Berlin 1916, 2.Aufl., S.76, 77, 218.

2) J.Ch.Ghosh: Journ.Chem.Soc.113, 627 (1918); Ph.Ch.98, 217 (1921).
Die von G h o s h über die Dissoziations- und Leitfähigkeitsverhältnisse mittelstarker Säuren entwickelten Anschauungen haben sich inzwischen in ihren Grundlagen als nicht fehlerfrei erwiesen und sind durch neuere Arbeiten von P. D e b y e und E. H ü c k e l überholt:
P.Debye und E.Hückel: Physk.Ztschr.24, 185, 305 (1923);
vgl. auch O.Redlich: Physikal.Ztschr.26, 199 (1925); 27, 328 (1926).

Tabelle 2

Spezifische und molare Leitfähigkeit von Kaliumlaktat in wässeriger Lösung bei 18° ± 0,04°C

Die Leitfähigkeit des Wassers ist mit $\varkappa_w = 0{,}6 \cdot 10^{-6}$ in Abzug gebracht.

Verdünnung v Liter/Mol	Konzentration c Mol/Liter	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ Einzelwerte	Mittelwerte	Molekulare Leitfähigkeit λ_v
1	2	3	4	5
8	0,1250	10,65 10,64 10,63	10,64	85,12
16	0,06250	5,621 5,617 5,610	5,616	89,86
32	0,03125	2,923 2,924 2,925	2,924	93,57
64	0,01563	1,509 1,512 1,512	1,511	96,71
128	0,007813	0,7795 0,7786 0,7783	0,7788	99,70
256	0,003906	0,4010 0,4009 0,4004	0,4008	102,6
512	0,001953	0,2061 0,2047 0,2046	0,2051	105,0
1024	0,0009766	0,1037 0,1039 0,1050	0,1042	106,7

Tabelle 3

Spezifische und molare Leitfähigkeit von Kaliumglykolat in wässeriger Lösung bei 18° ± 0,04° C

Die Leitfähigkeit des Wassers ist mit $\varkappa_{W} = 0{,}6 \cdot 10^{-6}$ in Abzug gebracht.

Verdünnung v Liter/Mol	Konzentration c Mol/Liter	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^{3}$ Einzelwerte	Mittelwerte	Molekulare Leitfähigkeit λ_v
1	2	3	4	5
8	0,1250	11,14 11,14 11,14	11,14	89,12
16	0,06250	5,844 5,848 5,847	5,846	93,54
32	0,03125	3,041 3,044 3,042	3,042(4)	97,36
64	0,01563	1,575 1,576 1,575	1,575(4)	100,82
128	0,007813	0,8124 0,8115 0,8122	0,8120	103,9
256	0,003906	0,4189 0,4188 0,4185	0,4187	107,2
512	0,001953	0,2148 0,2144 0,2144	0,2145	109,8
1024	0,0009766	0,1093 0,1094 0,1089	0,1091	111,7

Tabelle 4

Spezifische und molare Leitfähigkeit von Kalium-α-Oxybutyrat in wässeriger Lösung bei 18° ± 0,04° C

Die Leitfähigkeit des Wassers ist mit $\varkappa_w = 0{,}6 \cdot 10^{-6}$ in Abzug gebracht.

Verdünnung v Liter/Mol	Konzentration c Mol/Liter	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ Einzelwerte	Mittelwerte	Molekulare Leitfähigkeit λ_v
1	2	3	4	5
8	0,1250	10,29 10,28 10,27	10,28	82,24
16	0,06250	5,423 5,426 5,426	5,425	86,81
32	0,03125	2,828 2,826 2,825	2,826	90,43
64	0,01563	1,464 1,459 1,463	1,462	93,60
128	0,007813	0,7529 0,7534 0,7529	0,7531	96,39
256	0,003906	0,3876 0,3878 0,3871	0,3875	99,20
512	0,001953	0,1987 0,1980 0,1980	0,1982	101,5
1024	0,0009766	0,1009 0,1006 0,1010	0,1008	103,2

daß die molare Leitfähigkeit, als Funktion der Kubikwurzel aus der Konzentration aufgetragen, eine gerade Linie ergibt. Diese einfache Abhängigkeit galt aber nicht mehr für die verdünntesten Lösungen, sondern bei diesen zeigte sich eine lineare Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Konzentration. Die Kubikwurzelkurve hatte man zur Extrapolation von λ_∞ nach der Ordinatenachse hin etwas nach unten krümmen müssen. Das dafür angegebene graphische Verfahren von P. H e r t z [1] und in neuerer Zeit von R. L o r e n z [2] ist in seinen Grundlagen noch zu ungesichert, um ohne weiteres in Anwendung gebracht zu werden. Es wurde deshalb das einfache Verfahren der Extrapolation durch Verlängerung der Quadratwurzelgeraden bis zu c = 0 angewandt, was sicher nur einen unwesentlichen Fehler bedingt.

Für unendliche Verdünnung ergibt sich aus der graphischen Darstellung, wie aus Figur 1 hervorgeht, für Kaliumlaktat:

$$\lambda_\infty = 110{,}3.$$

Nach Abzug der elektrolytischen Beweglichkeit des K·-Ions bei 18°:

$$l_{K\cdot} = 64{,}6\ ^{3)},$$

bleibt für die Beweglichkeit des $CH_3.CH(OH).COO'$-Ions

$$l_{CH_3CH(OH)COO'} = 110{,}3 - 64{,}6 = 45{,}7.$$

Addiert man die Beweglichkeit des Wasserstoffions

$$l_{H\cdot} = 315\ ^{3)},$$

so erhält man für die Leitfähigkeit der Milchsäure bei 18° und unendlicher Verdünnung

$$\lambda_\infty = 315 + 45{,}7 = 360{,}7.$$

Aehnlich wie beim Kaliumlaktet liegen die Verhältnisse bezüglich des K o h l r a u s c h 'schen Gesetzes bei glykolsaurem und α-oxybuttersaurem Kalium. Auch hier wurde das einfache Verfahren der Extrapolation durch Verlängerung der Quadratwurzelgeraden bis zu c = 0 angewandt. Die diesbezüglichen Werte für Kaliumglykolat (vergl. Figur 2) betragen:

Molare Leitfähigkeit des Kaliumglykolats bei unendlicher Verdünnung:

$$\lambda_\infty = 115{,}6\ .$$

Beweglichkeit des $CH_2(OH).COO'$-Ions:

$$l_{CH_2(OH).COO'} = 51\ ,$$

Leitfähigkeit der Glykolsäure bei unendlicher Verdünnung:

$$\lambda_\infty = 315 + 51 = 366{,}0.$$

Die entsprechenden Werte für Kalium-α-oxybutyrat (vergl. Figur 3) betragen:

Molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung:

$$\lambda_\infty = 106{,}9\ ,$$

Beweglichkeit des $CH_3.CH_2.CHOH.COO'$-Ions:

$$l_{CH_3.CH_2.CHOH.COO'} = 42{,}3.$$

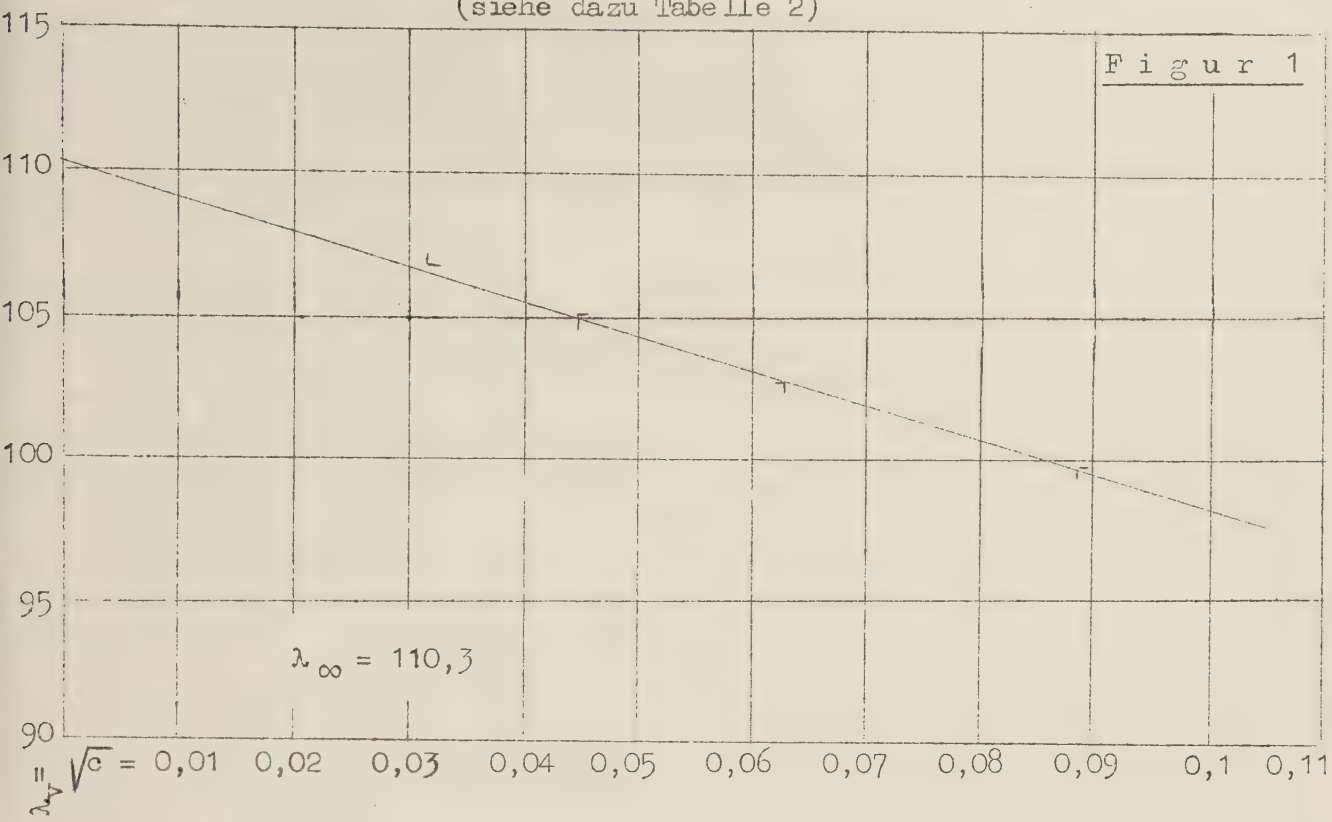
Leitfähigkeit der α-Oxybuttersäure bei unendlicher Verdünnung:

$$\lambda_\infty = 315 + 42{,}3 = 357{,}3.$$

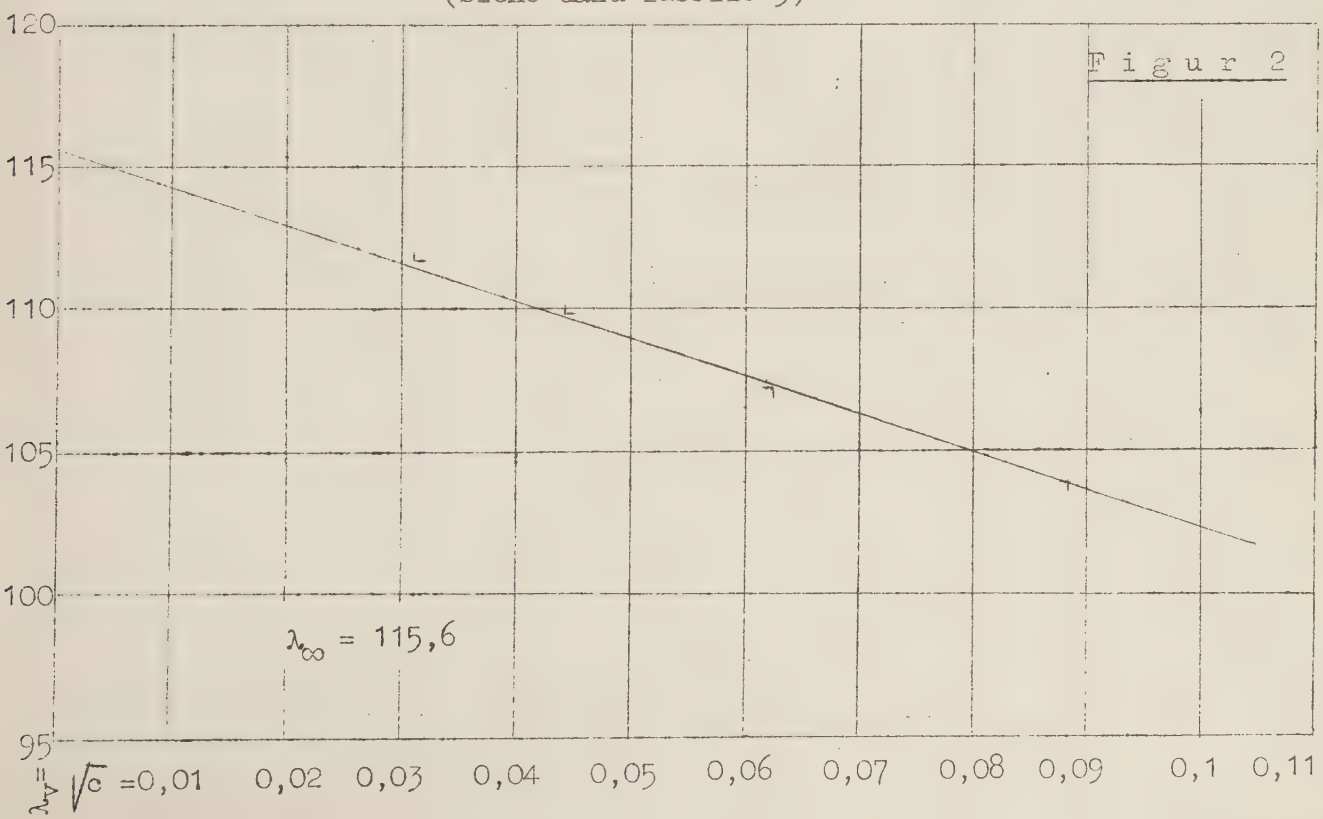
---

1) P.Hertz: Annalen der Physik, 37, 37 (1912).
2) R.Lorenz: Ztschr.angew.Chem.118, 209 (1921).
3) Kohlrausch und Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte, 2 Aufl. S. 214 (1916).

Die molekulare Leitfähigkeit λ_v
von Kaliumlaktat in wässriger Lösung bei 18° in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Konzentration c zwecks Bestimmung von λ_∞.
(siehe dazu Tabelle 2)



Die molekulare Leitfähigkeit λ_v
von Kaliumglykolat in wässriger Lösung bei 18° in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Konzentration c zwecks Bestimmung von λ_∞.
(siehe dazu Tabelle 3)

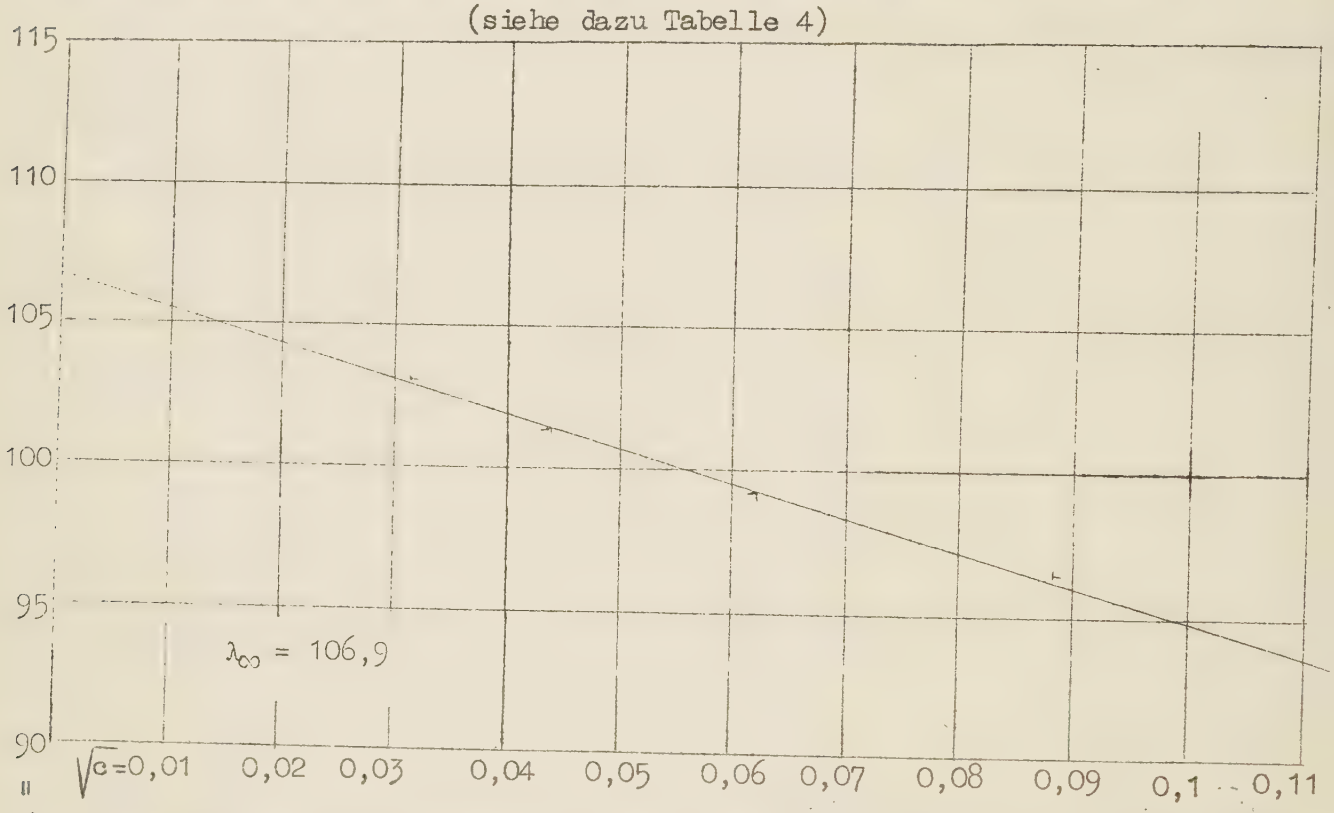


Figur 3

Die molekulare Leitfähigkeit λ_v

von Kalium-α-oxybutyrat in wässriger Lösung bei 18° in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Konzentration c zwecks Bestimmung von λ_∞.

(siehe dazu Tabelle 4)



Entsprechend wie beim Vergleich der molaren Leitfähigkeiten der Kaliumsalze der drei untersuchten Säuren sehen wir auch in den Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung die Gesetzmäßigkeiten in der homologen Reihe gewahrt. Die Werte nehmen ebenfalls mit zunehmendem Molekulargewicht ab:

Kaliumglykolat:	λ_∞ = 115,5
Kaliumlaktat:	λ_∞ = 110,3
Kalium-α-oxybutyrat:	λ_∞ = 106,9
Glykolsäure:	λ_∞ = 366,0
Milchsäure:[1]	λ_∞ = 360,7
α-Oxybuttersäure:	λ_∞ = 357,3.

1) R.Dietzel und E.Rosenbaum: Ztschr.Elektrochem.33, 197 (1927) ermittelten für die Leitfähigkeit der Milchsäure bei 18° und unendlicher Verdünnung: λ_∞ = 365,9.

III. Leitfähigkeiten von anhydridfreier Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure sowie ihre Dissoziationskonstanten.

Gleiche Messungen wie an den Kaliumsalzen der Glykolsäure, Milchsäure und α-Oxybuttersäure wurden an den reinen Säurelösungen selbst für die Verdünnungen 8 - 1024 Liter/Mol ausgeführt. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in den Tabellen 5, 6 und 7. In der Rubrik 6 dieser Tabellen sind die Dissoziationskonstanten k, berechnet aus der Leitfähigkeit λ_v und λ_∞ nach der Gleichung

$$k = \frac{\lambda_v^2 \cdot c}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)} \quad ,$$

angegeben. Man erkennt, daß die Werte bei allen drei Säuren nicht konstant sind, sondern mit steigender Verdünnung beträchtlich abnehmen. Dieser Gang der Konstanten ist wenigstens größenordnungsmäßig, wie sich durch eine Fehlerrechnung nachweisen läßt, nicht durch Messungsfehler bedingt, sondern durch Anomalien infolge interionischer Kräfte.[1] Da die Reinheit der verwendeten Säurelösungen gesichert war, muß man annehmen, daß die Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure schon zu den stärkeren Säuren gehören, die dem Massenwirkungsgesetz nicht mehr streng folgen und daher in dem untersuchten Konzentrationsgebiet keine Dissoziationskonstante besitzen.

IV. Interpolationsverfahren zur Berechnung des Dissoziationsgrades α der drei untersuchten Säuren.

Da die Berechnung des Dissoziationsgrades der wässerigen Lösungen bestimmter Konzentration von anhydridfreier Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure aus der Dissoziationskonstante wegen deren Inkonstanz unbequem ist, wurde aus den beobachteten Werten ein zuverlässiges Interpolationsverfahren für jede der drei Säuren abgeleitet, um für beliebige Konzentrationen der betreffenden Säure den zugehörigen Dissoziationsgrad α schnell ermitteln zu können.

Es ergab sich hierbei, daß, wenn in einem Koordinatensystem z.B. log α gegen log c aufgetragen wird, keine Gerade, sondern eine gekrümmte Kurve entsteht, die den vorliegenden Zweck nur unvollkommen erfüllt hätte (vergl. die Kurven I in den Figuren 5 für Milchsäure, 6 für Glykolsäure, 7 für α-Oxybuttersäure). Dagegen lieferte $\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = (\log \frac{k}{c})$ gegen log c aufgetragen praktisch eine gerade Linie, wie aus den Kurven II in den Figuren 5 bis 7 ersichtlich ist. Die für diese graphischen Darstellungen errechneten Werte für log c und $\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ sind in der Tabelle 8 für Milchsäure, in der Tabelle 9 für Glykolsäure und in der Tabelle 10 für α-Oxybuttersäure zusammengestellt.

Die gefundene Gerade für die anhydridfreie Milchsäure (Figur 5, Kurve II) wird durch die Gleichung:

$$\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot 10^3 = 3{,}12958 - 0{,}97024 \cdot \log (c \cdot 10^4)$$

oder umgeformt durch die Gleichung:

---

1) Vergl. hierzu Fr.Auerbach und H.Zeglin: Beiträge zur Kenntnis der Ameisensäure, Ph.Ch.103, 161 (1923);
R.Dietzel und E.Rosenbaum, loc.cit.

Tabelle 5

Leitfähigkeit und Dissoziationskonstante der Milchsäure in wässeriger Lösung bei 18° ± 0,04° C

Die Leitfähigkeit des Wassers ($\varkappa_w = 0{,}6 \cdot 10^{-6}$) ist nicht in Abzug gebracht.

$\lambda_\infty = 360{,}7$

Verdünnung v Ltr./Mol	Konzentration c Mol/Liter	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ Einzelwerte	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ Mittelwerte	Molare Leitfähigkeit λ_v	$k = \frac{k \cdot 10^4}{\lambda_v^2 \cdot c} \cdot \frac{}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)}$
1	2	3	4	5	6
8	0,1250	1,600 1,596 1,597	1,598	12,79	1,63
16	0,06250	1,123 1,124 1,123	1,123	17,97	1,63
32	0,03125	0,7817 0,7815 0,7819	0,7817	25,01	1,61
64	0,01563	0,5410 0,5409 0,5406	0,5408	34,61	1,59
128	0,007813	0,3713 0,3708 0,3707	0,3709	47,48	1,56
256	0,003906	0,2526 0,2520 0,2516	0,2521	64,53	1,52
512	0,001953	0,1689 0,1687 0,1684	0,1687	86,37	1,47
1024	0,0009766	0,1101 0,1101	0,1101	112,8	1,39

Tabelle 6

Leitfähigkeit und Dissoziationskonstante der Glykolsäure in wässeriger Lösung bei 18° ± 0,04° C

Die Leitfähigkeit des Wassers ($\varkappa_w = 0{,}6 \cdot 10^{-6}$) ist nicht in Abzug gebracht.

$\lambda_\infty = 366{,}0$

Verdünnung v Ltr./Mol	Konzentration c Mol/Liter	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ Einzelwerte	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ Mittelwerte	Molare Leitfähigkeit λ_v	$k = \frac{k \cdot 10^4}{\lambda_v^2 \cdot c} \cdot \lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)$
1	2	3	4	5	6
8	0,1250	1,686 1,687 1,688	1,687	13,50	1,76
16	0,06250	1,176 1,177 1,175	1,176	18,82	1,74
32	0,03125	0,8175 0,8177 0,8180	0,8177	26,16	1,72
64	0,01563	0,5653 0,5657 0,5647	0,5652	36,17	1,69
128	0,007813	0,3862 0,3868 0,3854	0,3861	49,42	1,65
256	0,003906	0,2611 0,2614 0,2612	0,2612	66,86	1,60
512	0,001953	0,1757 0,1755 0,1757	0,1756(4)	89,93	1,56
1024	0,0009766	0,1131 0,1130 0,1130	0,1130	115,7	1,43

Tabelle 7

Leitfähigkeit und Dissoziationskonstante der α-Oxybuttersäure in wässeriger Lösung bei 18° ± 0,04° C

Die Leitfähigkeit des Wassers ($\varkappa_w = 0{,}6 \cdot 10^{-6}$) ist nicht in Abzug gebracht.

$\lambda_\infty = 357{,}3$

Verdünnung v Ltr./Mol	Konzentration c Mol/Liter	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ Einzelwerte	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ Mittelwerte	Molare Leitfähigkeit λ_v	$k = \frac{\varkappa \cdot 10^4}{\lambda_v^2 \cdot c} \cdot \frac{1}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)}$
1	2	3	4	5	6
8	0,1250	1,636 1,637 1,639	1,637	13,10	1,74
16	0,06250	1,144 1,145 1,144	1,144(3)	18,31	1,73
32	0,03125	0,8007 0,8007 0,8007	0,8007	25,62	1,73
64	0,01563	0,5498 0,5496 0,5497	0,5497	35,18	1,68
128	0,007813	0,3779 0,3781 0,3781	0,3780(4)	48,39	1,65
256	0,003906	0,2554 0,2553 0,2552	0,2553	65,36	1,60
512	0,001953	0,1720 0,1722 0,1719	0,1720(3)	88,08	1,57
1024	0,0009766	0,1087 0,1090 0,1090	0,1089	111,5	1,38

$$\log c + 2{,}0613 \log \alpha - 1{,}0307 \cdot \log (1 - \alpha) + 3{,}8664 = 0$$

ausgedrückt.

Die Gleichung der Abhängigkeitsgeraden wurde aus den Koordinaten von zwei auf der Geraden liegenden Punkten P_1 und P_2 nach der allgemeinen Gleichung ermittelt:

$$y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \; (x - x_1).$$

Die entsprechenden, aus Figur 6, Kurve II, und Figur 7, Kurve II, gewonnenen Gleichungen lauten für Glykolsäure:

$$\log \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot 10^3 = 3{,}15361 - 0{,}9687 \cdot \log (c \cdot 10^4),$$

bezw.:

$$\log c + 2{,}0646 \cdot \log \alpha - 1{,}0323 \cdot \log (1 - \alpha) + 3{,}8414 = 0$$

und für α-Oxybuttersäure:

$$\log \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot 10^3 = 3{,}16242 - 0{,}97295 \cdot \log (c \cdot 10^4),$$

bezw.:

$$\log c + 2{,}0556 \cdot \log \alpha - 1{,}0278 \log (1 - \alpha) + 3{,}8331 = 0.$$

Diese Gleichungen oder die entsprechenden graphischen Abbildungen erlauben in dem Konzentrationsbereich der Messungen und unbedenklich auch für etwas konzentriertere Lösungen den Dissoziationsgrad α für beliebige Konzentrationen c der vorliegenden Säurelösungen zu berechnen.

In den Tabellen 11, 12 und 13 sind zur Prüfung der Interpolationsformeln die berechneten Werte für α den experimentell gefundenen α-Werten gegenübergestellt. Die Uebereinstimmung ist befriedigend. Die durch den Versuch ermittelten α-Werte wurden gefunden:

für Milchsäure aus $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{\lambda_v}{360{,}7}$

für Glykolsäure aus $\alpha = \frac{\lambda_v}{366{,}0}$

für α-Oxybuttersäure aus $\alpha = \frac{\lambda_v}{357{,}3}$.

Tabelle 8

Die für die graphische Darstellung in Figur 4 errechneten Werte

$$\log c \quad \text{und} \quad \log \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{360{,}7}$$

λ_v: siehe Kolumne 5 in Tabelle 4

Verdünnung v Liter/Mol	Konzentration c Mol/Liter	$\log c \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot 10^3$
8	0,1250	3,09691	3,550	0,11616
16	0,06250	2,79588	4,981(4)*)	0,41688 *)
32	0,03125	2,49485	6,930	0,71265
64	0,01563	2,19396	9,590	1,0074
128	0,007813	1,89282	13,16	1,2998
256	0,003906	1,59173	17,89	1,5908
512	0,001953	1,29070	23,94(5) *)	1,8772(9) *)
1024	0,0009766	0,98972	31,26	2,1527

*) Diese Werte wurden zur Aufstellung der Gleichung
$\log c + 2{,}0613 \cdot \log \alpha - 1{,}0307 \cdot \log (1 - \alpha) + 3{,}8664 = 0$
der Abhängigkeitsgeraden benutzt (vergl. Seite 21).

Figur 4

$\log (\alpha \cdot 10^2)$ [Kurve I] und $\log (\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot 10^3)$ [Kurve II] in Abhängigkeit von $\log (c \cdot 10^4)$ zur Berechnung des Dissoziationsgrades der Milchsäure in wässriger Lösung durch Interpolation (s. dazu Tabelle 8).

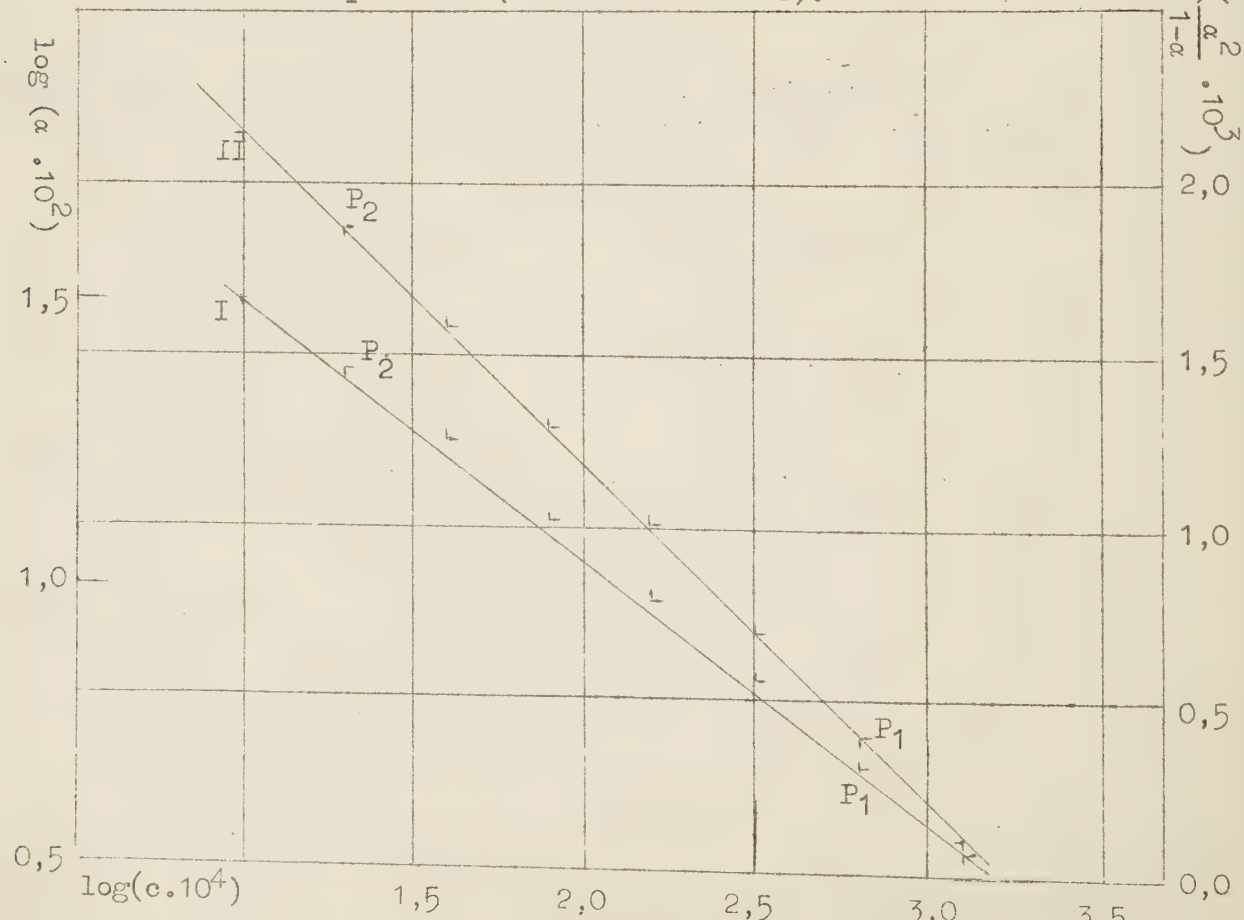


Tabelle 9

Die für die graphische Darstellung in Figur 5 errechneten Werte

$\log c$ und $\log \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$

$\alpha = \frac{\lambda_v}{366,0}$ λ_v: siehe Kolumne 5 in Tabelle 5

Verdünnung v Liter/Mol	Konzentration c Mol/Liter	$\log c \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$\log \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot 10^3$
1	2	3	4	5
8	0,1250	3,09691	3,6885	0,15002
16	0,06250	2,79588	5,1421*)	0,44521*)
32	0,03125	2,49485	7,1477	0,74050
64	0,01563	2,19396	9,8826	1,0349
128	0,007813	1,89282	13,503	1,3238
256	0,003906	1,59173	18,268	1,6110
512	0,001953	1,29070	24,571*)	1,9033*)
1024	0,0009766	0,98972	31,615	2,1648

*) Diese Werte wurden zur Aufstellung der Gleichung
$\log c + 2,0646 \cdot \log \alpha - 1,0323 \cdot \log (1 - \alpha) + 3,8414 = 0$
der Abhängigkeitsgeraden benutzt (vergl. Seite 21).

Figur 5

$\log (\alpha \cdot 10^2)$ [Kurve I] und $\log (\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot 10^3)$ [Kurve II] in Abhängigkeit von $\log (c \cdot 10^4)$ zur Berechnung des Dissoziationsgrades der Glykolsäure in wässriger Lösung durch Interpolation (s. dazu Tab.9)

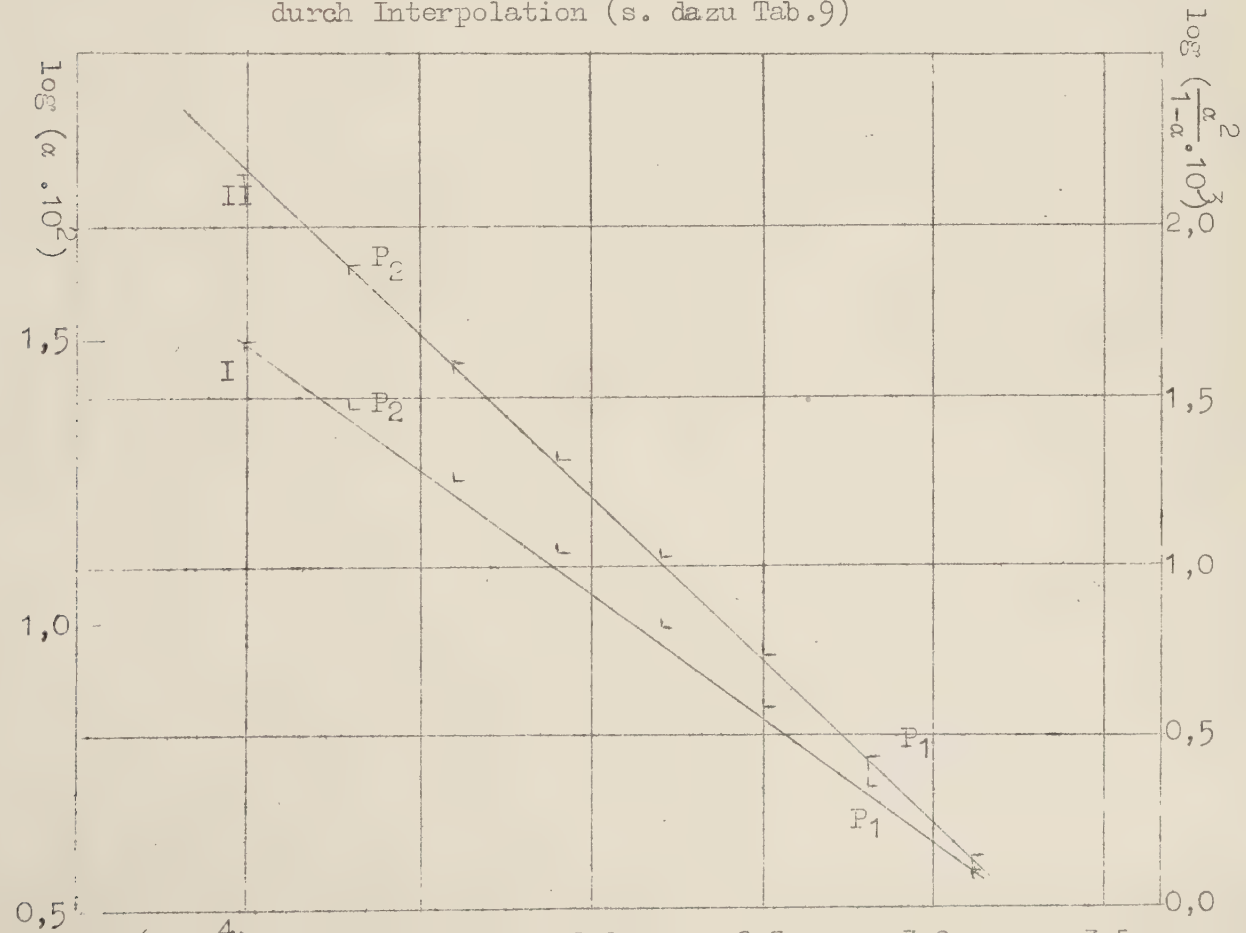


Tabelle 10

Die für die graphische Darstellung in Figur 6 errechneten Werte

$\log c$ und $\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$

$\alpha = \frac{\lambda_v}{357,3}$ λ_v: siehe Kolumne 5 in Tabelle 6.

Verdünnung v Liter/Mol	Konzentration c Mol/Liter	$\log c \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot 10^3$
1	2	3	4	5
8	0,1250	3,09691	3,6664	0,14470
16	0,06250	2,79588	5,1246*)	0,44217*)
32	0,03125	2,49485	7,1705	0,74341
64	0,01563	2,19396	9,8462	1,0316
128	0,007813	1,89282	13,543	1,3267
256	0,003906	1,59173	18,293	1,6123
512	0,001953	1,29070	24,652*)	1,9066(6)*)
1024	0,0009766	0,98972	31,209	2,1510

*) Diese Werte wurden zur Aufstellung der Gleichung
$\log c + 2,0556 \cdot \log \alpha - 1,0278 \cdot \log (1-\alpha) + 3,8331 = 0$
der Abhängigkeitsgeraden benutzt (vergl. Seite 21).

Figur 6

$\log (\alpha \cdot 10^2)$ [Kurve I] und $\log (\frac{\alpha^2}{1.\alpha} \cdot 10^3)$ [Kurve II] in Abhängigkeit von $\log (c \cdot 10^4)$ zur Berechnung des Dissoziationsgrades der α-Oxybuttersäure in wässriger Lösung durch Interpolation (s. dazu Tab.10).

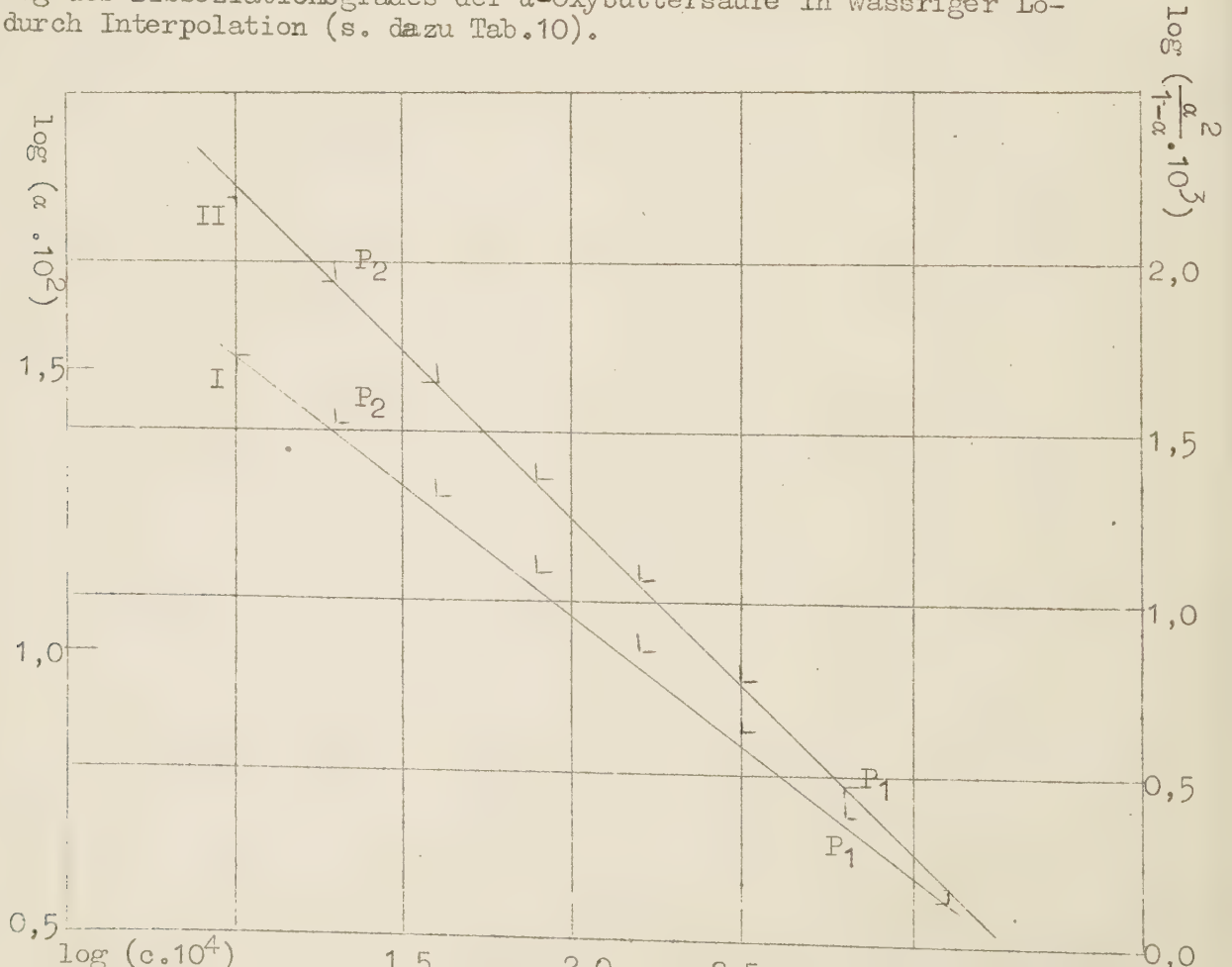


Tabelle 11

Prüfung der Interpolationsformel für die Berechnung des Dissoziationsgrades von Milchsäure in wässeriger Lösung

α gefunden nach: $\alpha = \lambda_v : 360{,}7$

α berechnet nach: $\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot 10^3 = 3{,}12958 - 0{,}97024 \cdot \log (c \cdot 10^4)$

oder: $\log c + 2{,}0613 \cdot \log \alpha - 1{,}0307 \cdot \log (1-\alpha) + 3{,}8664 = 0$

Verdünnung v Liter/Mol	Konzentration c Mol/Liter	$\alpha \cdot 10^2$ gefunden	$\alpha \cdot 10^2$ berechnet
1	2	3	4
8	0,1250	3,550	3,580
16	0,06250	4,981	4,981
32	0,03125	6,930	6,900
64	0,01563	9,590	9,520
128	0,007813	13,16	13,07
256	0,003906	17,89	17,79
512	0,001953	23,94	23,94
1024	0,0009766	31,26	31,74

Tabelle 12

Prüfung der Interpolationsformel für die Berechnung des Dissoziationsgrades von Glykolsäure in wässeriger Lösung

α gefunden nach: $\alpha = \lambda_v : 366{,}0$

α berechnet nach: $\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot 10^3 = 3{,}15361 - 0{,}9687 \cdot \log (c \cdot 10^4)$

oder: $\log c + 2{,}0646 \cdot \log \alpha - 1{,}0323 \cdot \log (1-\alpha) + 3{,}8414 = 0$

Verdünnung v Liter/Mol	Konzentration c Mol/Liter	$\alpha \cdot 10^2$ gefunden	$\alpha \cdot 10^2$ berechnet
1	2	3	4
8	0,1250	3,689	3,707
16	0,06250	5,142	5,142
32	0,03125	7,147	7,118
64	0,01563	9,882	9,812
128	0,007813	13,50	13,45
256	0,003906	18,27	18,28
512	0,001953	24,57	24,57
1024	0,0009766	31,62	32,51

Tabelle 13

Prüfung der Interpolationsformel für die Berechnung des Dissoziationsgrades von α-Oxybuttersäure in wässeriger Lösung

α gefunden nach: $\alpha = \lambda_v$: 357,3

α berechnet nach: $\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot 10^3 = 3{,}16242 - 0{,}97295 \cdot \log (c \cdot 10^4)$

oder: $\log c + 2{,}0556 \cdot \log \alpha - 1{,}0278 \cdot \log (1-\alpha) + 3{,}8331 = 0$

Verdünnung v Liter/Mol	Konzentration c Mol/Liter	$\alpha \cdot 10^2$ gefunden	$\alpha \cdot 10^2$ berechnet
1	2	3	4
8	0,1250	3,667	3,685
16	0,06250	5,124	5,124
32	0,03125	7,170	7,104
64	0,01563	9,846	9,805
128	0,007813	13,54	13,46
256	0,003906	18,29	18,31
512	0,001953	24,65	24,65
1024	0,0009766	31,21	32,64

D. Verteilung von anhydridfreier, anhydridhaltiger und technischer Milchsäure sowie von Glykolsäure und α-Oxybuttersäure zwischen Wasser und Aether sowie zwischen Wasser und Amylalkohol.

I. Der Nernst'sche Verteilungssatz als Grundlage für die ausgeführten Verteilungsversuche.

Das Gesetz der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln ist von W. Nernst in dem nach ihm benannten Verteilungssatz aufgestellt worden. Es hat sich aus der experimentellen Untersuchung und theoretischen Betrachtung einer Reihe von analogen physikalisch-chemischen Vorgängen entwickelt, an deren Einkleidung in gesetzmäßige Formeln Henry, Dalton, van't Hoff und Berthelot beteiligt sind.

Den ersten, allerdings unvollkommenen Satz über diese Verteilung sprach Berthelot im Jahre 1872 aus: „Beim Schütteln einer Substanz mit zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln verteilt sie sich zwischen denselben derart, daß ihre Konzentration in der einen Lösung zur Konzentration in der anderen in einem konstanten Verhältnis steht, welches unabhängig ist von der relativen Masse beider Flüssigkeiten und der Größe der Berührungsfläche." Im Jahre 1891 baute W. Nernst diesen Satz aus, zeigte die Grenzen seiner Gültigkeit und gab ihm folgende Fassung: „Verteilt sich ein gelöster Stoff zwischen zwei ineinander nur wenig löslichen Flüssigkeiten, so ist im Gleichgewichtszustand bei gegebener Temperatur das Konzentrationsverhältnis des gelösten Stoffes ein von seiner Menge unabhängiges, d.h. der gelöste Stoff besitzt einen konstanten Verteilungskoeffizienten, vorausgesetzt, daß ihm in beiden Lösungsmitteln gleiche Molekulargröße zukommt." Bedingung für die

exakte Gültigkeit dieses einfachen Verteilungssatzes ist ferner, daß die fragliche Substanz sich in allen Phasen in verdünntem Zustand befindet, in dem die bekannte Gasgleichung $P_V \cdot v_m = RT$ anwendbar ist. Verteilen sich gleichzeitig mehrere gelöste Stoffe zwischen den gleichen zwei Lösungsmitteln, so findet keine gegenseitige Beeinflussung in den Löslichkeitsverhältnissen statt, wenn die zu lösenden Stoffe in ihrem Molekularzustande unverändert bleiben, d.h. chemisch miteinander nicht reagieren.

Die einfachste Formulierung des allgemein gültigen Nernst'schen Verteilungssatzes lautet:

$$\frac{c_1}{c_2} = k \ ,$$

worin c_1 und c_2 die Konzentrationen des Stoffes in den zwei Flüssigkeitsschichten und k den konstanten Verteilungskoeffizienten der in Betracht kommenden Molekelart in den beiden Flüssigkeiten bedeuten. Diese einfache Formulierung gilt, wie vorher festgestellt wurde, also nur für den Fall gleicher Molekelarten des gelösten Stoffes in beiden Lösungsmitteln.

Nicht erfüllt ist diese Bedingung bei Dissoziation und Assoziation der gelösten Substanzen in den einzelnen Flüssigkeitsphasen. Die durch diese Erscheinungen hervorgerufenen Aenderungen der Molekulargrößen müssen genau berücksichtigt werden. Ist z.B. wie bei der Verteilung von Pikrinsäure[1]) zwischen Wasser und Aether die Säure in wässeriger Lösung elektrolytisch dissoziiert, so wird das Verhältnis der Konzentrationen nur dann konstant, wenn man in der wässerigen Phase nur den undissoziierten Anteil der Pikrinsäure berücksichtigt. Kennt man die Dissoziationskonstante der Säure, so läßt sich der dissoziierte Anteil für alle Konzentrationen rechnerisch ermitteln. Denn aus Leitfähigkeitsmessungen ist gemäß der Gleichung

$$k = \frac{\lambda_v^2 \cdot c}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)}$$

k bestimmbar. Aus dem Wert für k läßt sich weiter nach dem O s t w a l d'schen Verdünnungsgesetz

$$k = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot v}$$

α berechnen. Wenn nun bei einer Verteilung die analytische Gesamtkonzentration in der Phase, in welcher elektrolytische Dissoziation stattfindet, c_1 ist, so beträgt der undissoziierte Anteil der Säure $c_1 (1 - \alpha)$, und dieser Wert ist in die Nernst'sche Formel

$$\frac{c_1}{c_2} = k$$

für c_1 einzusetzen, um den wahren, konstanten Verteilungskoeffizienten zu erhalten:

$$\frac{c_1 \cdot (1 - \alpha)}{c_2} = k \ .$$

Wie bereits erwähnt, ändern sich die Dissoziationskonstanten der in vorliegender Arbeit untersuchten Säuren (Glykolsäure, Milchsäure, α-Oxybuttersäure) mit der Konzentration. Die α-Werte wurden aus den auf Seite 21 angegebenen Interpolationsgleichungen ermittelt.

Diese Berechnung des Dissoziationsgrades α kann umgangen werden, wenn die Dissoziation der verteilten schwachen bis mittelstarken Säure durch Zusatz einer stärkeren, in der anderen Phase unlöslichen Säure praktisch vollkommen zurückgedrängt wird. Man setzt in diesem Falle die analytische Gesamtkonzentration der verteilten Säure in der betreffenden Flüssigkeitsschicht in die Nernst'sche Formel ein, um analog wie bei der rechnerischen Berücksichtigung des Dissoziationsgrades den gleichen konstanten Verteilungs-

1) Rothmund und Drucker: Ztschr.physikal.Chem.46, 851.

koeffizienten zu finden. Bei der Ausführung der Verteilungsversuche in vorliegender Arbeit wurden beide Wege eingeschlagen. Außer der elektrolytischen Dissoziation stört die Konstanz des Verteilungskoeffizienten die Assoziation des verteilten Stoffes, die meist in der Phase des organischen Lösungsmittels eintritt. Auch hier ist die Voraussetzung des Verteilungssatzes bezüglich des Vorhandenseins gleicher Molekelarten in beiden Flüssigkeitsphasen verletzt und muß berücksichtigt werden (vergl. Seite 56).

Der Einfluß der Temperatur auf das Verteilungsverhältnis ist, wie W. N e r n s t nachgewiesen hat, sehr gering. N e r n s t erinnert daran, daß der Absorptionskoeffizient der Gase mit der Temperatur nicht sehr beträchtlich und zwar für die verschiedenen Gase in gleichem Sinne variiert.

II. Verteilung von anhydridfreier, anhydridhaltiger und technischer Milchsäure.

Als Verteilungsflüssigkeiten wurde einerseits Wasser bezw. 0,5 normale reinste Schwefelsäure, andererseits Amylalkohol oder mit Leitfähigkeitswasser gesättigter Aether benutzt. Ihr Reinheitsgrad sowie derjenige der zur Untersuchung gelangenden Säuren ist früher genau beschrieben worden. Amylalkohol wurde neben Aether gewählt, da sich bei Löslichkeitsversuchen der Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure in verschiedenen organischen Flüssigkeiten, wie Benzol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol, eine verhältnismäßig große Löslichkeit in Amylalkohol ergab.

a) Verteilung chemisch reiner, anhydridfreier Milchsäure zwischen Amylalkohol und Wasser sowie Amylalkohol und 0,5 normaler Schwefelsäure.

Die elektrolytische Dissoziation der Säure in der wässerigen Schicht wurde bei diesen Versuchen mit Hilfe des im Abschnitt C IV bestimmten Interpolationsverfahrens rechnerisch berücksichtigt. Die dazu benutzte Gleichung lautet:

$$\log c + 2{,}0613 \log \alpha - 1{,}0307 \cdot \log (1 - \alpha) + 3{,}8664 = 0.$$

Eine Dissoziation der Milchsäure in der amylalkoholischen Schicht, wenn diese auch eine ganz geringe Menge Wasser aufnimmt, kommt praktisch nicht in Frage. Auch für die wässerige Phase kann eine etwaige Aenderung der Dissoziation durch kleine Mengen gelösten Amylalkohols wegen ihrer Geringfügigkeit unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 14 enthält die Ergebnisse der gemäß den früher besprochenen Angaben ausgeführten Verteilungsversuche. Die für die einzelnen, aufeinanderfolgenden Versuche angewandten Milchsäuremengen wurden jedesmal um den gleichen Betrag vermindert. Es wurde daraufhin an den Messungen festgestellt, daß parallel zu diesen gleichen Beträgen auch die Konzentrationen sowohl in der wässerigen wie in der amylalkoholischen Schicht um bestimmte gleiche Beträge abnehmen. Diese Erscheinung konnte bei sämtlichen Verteilungsversuchen beobachtet werden. Nur bei sehr kleinen Konzentrationen, also bei c_w kleiner als 0,2 wurden die Ergebnisse infolge des sich stärker auswirkenden Kohlensäurefehlers unsicher und deshalb nicht angeführt. Aus der Tabelle erkennt man weiterhin, daß trotz Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation der Milchsäure in der wässerigen Schicht die Verteilungskoeffizienten

$$\frac{c_w}{c_{al}} \quad \text{bezw.} \quad \frac{c_{al}}{c_w}$$

nicht einen konstanten Wert, sondern einen regelmäßigen Gang mit der Konzentration aufweisen. Die Werte für $\frac{c_{al}}{c_w}$ in Tabelle 14 fallen von

0,4562 auf 0,4156

entsprechend den Säurekonzentrationen c_w der undissoziierten Milchsäure in der wässerigen Phase

1,1586 bis 0,1983 Mol/Liter.

Tabelle 14

Die Verteilungskoeffizienten von anhydridfreier Milchsäure zwischen Amylalkohol und Wasser bei 20° ± 0,04° C

Gesamtkonzentration der Milchsäure in amylalkoholischer Schicht c_{al} Mol/Ltr.	Gesamtkonzentration der Milchsäure in wässriger Schicht c_w' Mol/Ltr.	Dissoziationsgrad $\alpha \cdot 10^2$	Konzentration der undissoziierten Säure in wässeriger Schicht c_w Mol/Liter	Verteilungskoeffizienten $\frac{c_w}{c_{al}}$	Verteilungskoeffizienten $\frac{c_{al}}{c_w} = f$
1	2	3	4	5	6
0,5285	1,173	1,234	1,1586	2,192	0,4562
0,5050	1,122	1,265	1,1079	2,194	0,4558
0,4815	1,071	1,286	1,0572	2,196	0,4554
0,4580	1,020	1,315	1,0066	2,198	0,4550
0,4345	0,969	1,348	0,9559	2,200	0,4545
0,4110	0,918	1,382	0,9053	2,203	0,4540
0,3875	0,867	1,422	0,8547	2,206	0,4534
0,3640	0,816	1,460	0,8041	2,209	0,4527
0,3405	0,765	1,506	0,7535	2,213	0,4519
0,3170	0,714	1,556	0,7029	2,217	0,4510
0,2935	0,663	1,610	0,6523	2,223	0,4499
0,2700	0,612	1,676	0,6017	2,229	0,4487
0,2465	0,561	1,748	0,5512	2,236	0,4472
0,2230	0,510	1,832	0,5007	2,245	0,4454
0,1995	0,459	1,925	0,4502	2,257	0,4432
0,1760	0,408	2,036	0,3997	2,271	0,4403
0,1525	0,357	2,168	0,3493	2,290	0,4366
0,1293	0,307	2,649	0,2989	2,311	0,4326
0,1058	0,256	2,917	0,2485	2,349	0,4257
0,0824	0,206	3,764	0,1983	2,406	0,4156

In Tabelle 15, welche die Ergebnisse der Verteilung von anhydridfreier Milchsäure zwischen 0,5 normaler Schwefelsäure und Amylalkohol enthält, wurde für die Konzentration der undissoziierten Säure in der wässerigen Schicht der analytisch gefundene Wert der Gesamtkonzentration eingesetzt, da 0,5 normale Schwefelsäure genügt, die Dissoziation praktisch vollkommen zurückzudrängen. Im übrigen waren die Versuchsbedingungen die gleichen wie im vorhergehenden Fall. Auch hier zeigt sich ein dem obigen ganz analoger Gang des Verteilungskoeffizienten mit der Konzentration der Milchsäure. Die Werte für $\frac{c_{al}}{c_w}$ fallen von

0,4567 auf 0,4179,

entsprechend den Säurekonzentrationen in der wässerigen Phase

1,170 bis 0,201 Mol/Ltr.

In Figur 7 sind die ermittelten Verteilungskoeffizienten $\frac{c_{al}}{c_w}$ gegen die Konzentration der undissoziierten Milchsäure c_w aufgetragen. Kurve I in Figur 7 gibt eine graphische Darstellung der Werte für die Verteilung zwischen reinem Wasser und Amylalkohol, Kurve II in Figur 7 eine solche für die Verteilung zwischen halbnormaler Schwefelsäure und Amylalkohol. Die etwas höheren Werte im zweiten Fall sind darauf zurückzuführen, daß durch den Zusatz von Schwefelsäure einerseits der Partialdruck in der wässerigen Schicht etwas erhöht, andererseits die geringe Löslichkeit des Wassers in Amylalkohol verringert wird, wodurch sich das Lösungsmittel in seiner Natur ändert. Dieser Fehler fällt bei höheren Konzentrationen weniger ins Gewicht als bei nie-

deren. Viel deutlicher ergibt sich dies aus den Verteilungsversuchen mit Aether als organischem Lösungsmittel. Im übrigen stimmen die beiden Kurven so gut überein, daß sie bei höheren Konzentrationen fast aufeinander liegen.

Eine weitergehende Auswertung dieser und der folgenden graphischen Darstellungen ist in dem Abschnitt über Polymerisation durchgeführt.

Tabelle 15.

Die Verteilungskoeffizienten anhydridfreier Milchsäure zwischen Amylalkohol und Wasser nach Zusatz von Schwefelsäure bei 20° ± 0,04° C

Konzentration der Milchsäure in		Verteilungskoeffizienten	
amylalkoholischer Schicht c_{al} Mol/Liter	wässeriger Schicht c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_{al}}$	$\frac{c_{al}}{c_w} = f$
1	2	3	4
0,5343	1,170	2,190	0,4567
0,5106	1,119	2,192	0,4563
0,4869	1,068	2,194	0,4559
0,4632	1,017	2,196	0,4555
0,4395	0,966	2,198	0,4550
0,4158	0,915	2,201	0,4544
0,3921	0,864	2,204	0,4538
0,3684	0,813	2,207	0,4531
0,3447	0,762	2,211	0,4524
0,3210	0,711	2,215	0,4515
0,2973	0,660	2,220	0,4505
0,2736	0,609	2,226	0,4493
0,2499	0,558	2,233	0,4479
0,2261	0,507	2,242	0,4460
0,2024	0,456	2,253	0,4439
0,1787	0,405	2,266	0,4412
0,1550	0,354	2,284	0,4379
0,1313	0,303	2,308	0,4333
0,1076	0,252	2,342	0,4270
0,0840	0,201	2,393	0,4179

b) Verteilung chemisch reiner, anhydridfreier Milchsäure zwischen Aether und Wasser, sowie Aether und 0,5 normaler Schwefelsäure

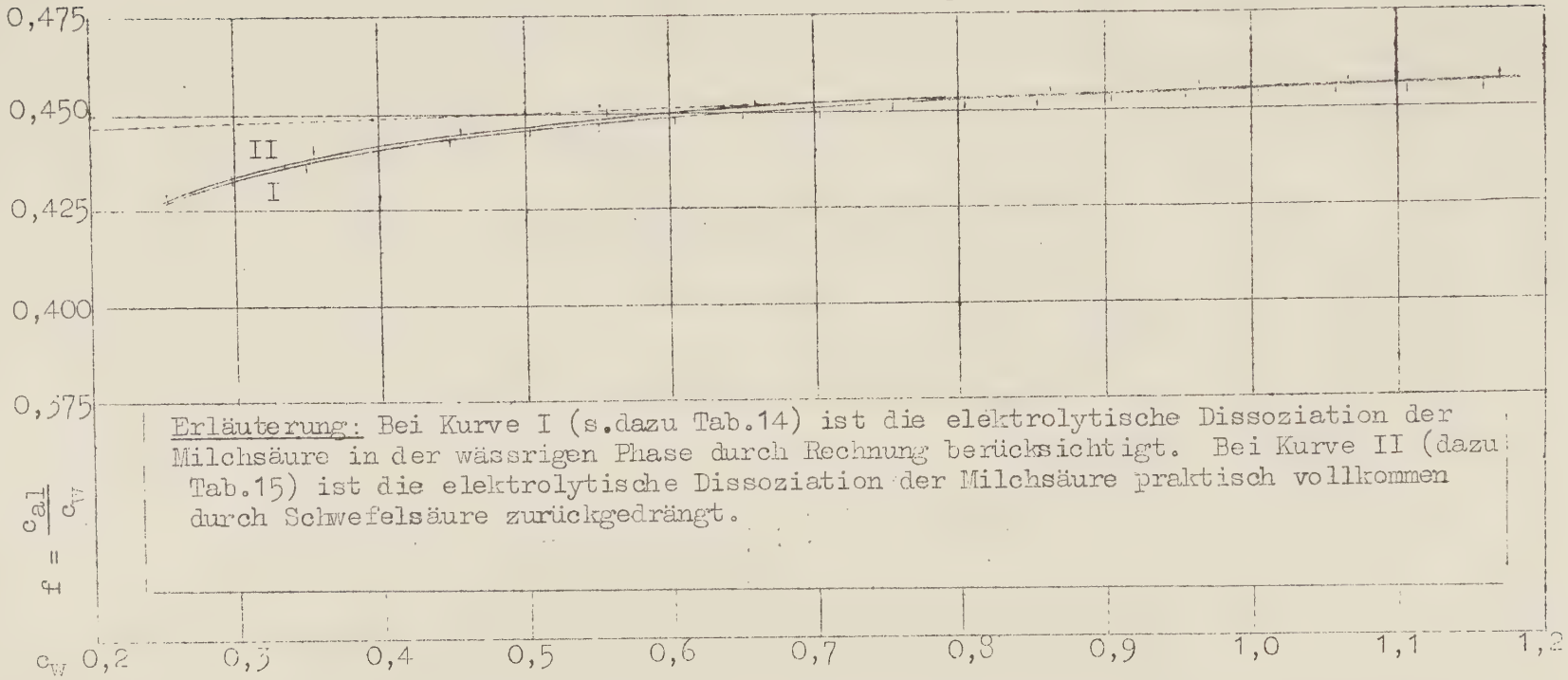
Die Versuche wurden in der gleichen Art und Weise ausgeführt und berechnet wie im vorhergehenden Fall, nur daß statt Amylalkohol Aether als organisches Lösungsmittel gewählt wurde. Eine Dissoziation der Milchsäure in der ätherischen Schicht, die zwar etwas Wasser gelöst enthält, ist praktisch nicht von Bedeutung. Für die wässerige Schicht kann man von der etwaigen Veränderung der Dissoziation durch die kleine Menge gelösten Aethers absehen und daher die für die rein wässerigen Lösungen gültigen Werte des Dissoziationsgrades α benutzen, wie sie mittels des Interpolationsverfahrens bestimmt werden.

Tabelle 16 enthält die nach den vorstehenden Angaben ausgeführten Messungen, bei denen also die Dissoziation durch Rechnung berücksichtigt und mit besonderer Sorgfalt die Konzentration der Säure in der ätherischen Phase ermittelt wurde. Die Verteilungskoeffizienten

F i g u r 7

Die Verteilungskoeffizienten f

von anhydridfreier, chemisch reiner Milchsäure zwischen Amylalkohol und Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht.



Erläuterung: Bei Kurve I (s.dazu Tab.14) ist die elektrolytische Dissoziation der Milchsäure in der wässrigen Phase durch Rechnung berücksichtigt. Bei Kurve II (dazu Tab.15) ist die elektrolytische Dissoziation der Milchsäure praktisch vollkommen durch Schwefelsäure zurückgedrängt.

$$f = \frac{c_a}{c_w}$$

zeigen ebenfalls einen regelmäßigen Gang mit der Konzentration der Säure und zwar fallen für

$c_w = 1,190$ bis $c_w = 0,2091$ Mol/Liter

die Werte von

$f = 0,09132$ auf $f = 0,08082$.

Tabelle 16

Die Verteilungskoeffizienten von anhydridfreier Milchsäure zwischen Aether und Wasser bei 20° ± 0,04° C

Gesamtkonzentration der Milchsäure in		Dissoziationsgrad	Konzentration der undissoziierten Säure in wässeriger Schicht	Verteilungskoeffizienten	
ätherischer Schicht c_a Mol/Ltr.	wässriger Schicht c_w' Mol/Liter	$\alpha \cdot 10^2$	c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_a}$	$\frac{c_a}{c_w} = f$
1	2	3	4	5	6
0,1087	1,205	1,220	1,1900	10,95	0,09132
0,1036	1,150	1,242	1,1355	10,96	0,09122
0,0985	1,095	1,267	1,0809	10,98	0,09111
0,0934	1,040	1,306	1,0263	10,99	0,09100
0,0883	0,985	1,338	0,9718	11,00	0,09086
0,0832	0,930	1,374	0,9172	11,02	0,09071
0,0781	0,975	1,413	0,8626	11,04	0,09054
0,0730	0,820	1,452	0,8081	11,07	0,09034
0,0679	0,765	1,505	0,7535	11,10	0,09012
0,0628	0,710	1,560	0,6989	11,13	0,08985
0,0577	0,655	1,622	0,6444	11,17	0,08954
0,0526	0,600	1,692	0,5898	11,21	0,08918
0,0475	0,545	1,773	0,5353	11,27	0,08873
0,0424	0,490	1,868	0,4809	11,34	0,08818
0,0373	0,435	1,974	0,4264	11,43	0,08747
0,0322	0,380	2,105	0,3720	11,55	0,08656
0,0271	0,325	2,263	0,3176	11,72	0,08532
0,0220	0,270	2,465	0,2633	11,97	0,08354
0,0169	0,215	2,745	0,2091	12,37	0,08082

In Tabelle 17 sind die Messungen angeführt, bei denen die Dissoziation durch Zusatz von Schwefelsäure ausreichend beseitigt wurde. Die Werte der hier gefundenen Verteilungskoeffizienten besitzen ebenfalls einen regelmäßigen Gang mit der Konzentration, der aber im Gegensatz zu oben nicht fällt, sondern mit wachsender Verdünnung steigt; und zwar steigen die Werte von

$f = 0,09627$ auf $0,1026$

für

$c_w = 1,153$ bis $0,1930$ Mol/Liter.

Tabelle 17

Die Verteilungskoeffizienten von anhydridfreier Milchsäure zwischen Aether und Wasser nach Zusatz von Schwefelsäure bei 20° ± 0,04°C

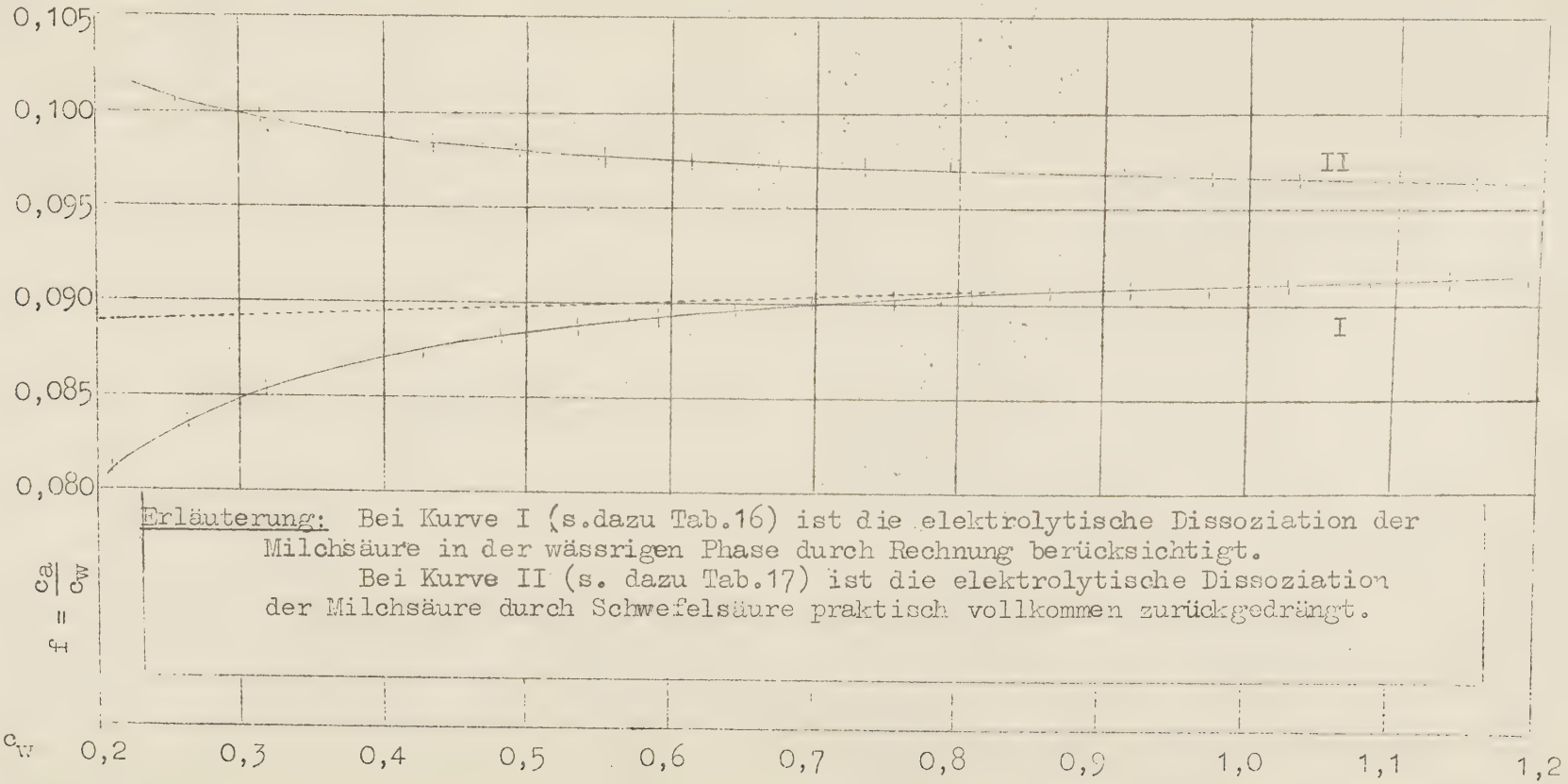
Konzentration der Milchsäure in		Verteilungskoeffizienten	
ätherischer Schicht c_a Mol/Liter	wässeriger Schicht c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_a}$	$\frac{c_a}{c_w} = f$
1	2	3	4
0,1110	1,153	10,387	0,09627
0,1053	1,093	10,380	0,09634
0,0996	1,033	10,371	0,09642
0,0939	0,973	10,362	0,09651
0,0882	0,913	10,351	0,09661
0,0825	0,853	10,340	0,09672
0,0768	0,793	10,325	0,09685
0,0711	0,733	10,309	0,09700
0,0654	0,673	10,290	0,09718
0,0597	0,613	10,268	0,09739
0,0540	0,553	10,241	0,09765
0,0483	0,493	10,207	0,09797
0,0426	0,433	10,164	0,09838
0,0369	0,373	10,108	0,09893
0,0312	0,313	10,032	0,09968
0,0255	0,253	9,922	0,10079
0,0198	0,193	9,747	0,10259

Die graphische Darstellung in Figur 8 für Tabelle 16 (Kurve I) und Tabelle 17 (Kurve II) ist in derselben Weise wie in Figur 7 ausgeführt. Die höheren und steigenden Werte der zweiten Kurve sind so zu erklären, daß durch den Zusatz von Schwefelsäure einerseits der Partialdruck in der wässerigen Schicht erhöht, anderseits die in dieser Hinsicht beachtliche Löslichkeit des Wassers in Aether soweit aufgehoben wird, daß von fast wasserfreiem Aether gesprochen werden kann, der seine Natur als Lösungsmittel dementsprechend verändert hat. Mittels Bariumion konnte Schwefelsäure in der ätherischen Schicht nicht nachgewiesen werden, was bei Gegenwart merkbarer Mengen Wasser hätte möglich sein müssen. Der Fehler obiger Abweichung fällt bei höheren Konzentrationen weniger ins Gewicht als bei niederen, wie auch vorher bei der Verteilung zwischen Amylalkohol und 0,5 normaler Schwefelsäure festgestellt wurde. Ebenso wird die wässerige Phase bei Anwesenheit von Schwefelsäure weniger Aether aufnehmen, so daß auch ihr Charakter als Lösungsmittel für Milchsäure verändert sein wird. Aehnliche Verhältnisse werden wir später bei der Betrachtung der Glykolsäure und α-Oxybuttersäure antreffen.

F i g u r 8

Die Verteilungskoeffizienten f

von anhydridfreier, chemisch reiner Milchsäure zwischen Aether und Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht.



Erläuterung: Bei Kurve I (s.dazu Tab.16) ist die elektrolytische Dissoziation der Milchsäure in der wässrigen Phase durch Rechnung berücksichtigt.
Bei Kurve II (s. dazu Tab.17) ist die elektrolytische Dissoziation der Milchsäure durch Schwefelsäure praktisch vollkommen zurückgedrängt.

c) Verteilung von chemisch reiner Handelsmilchsäure (anhydridhaltig) sowie technischer Milchsäure (anhydridhaltig) zwischen Wasser und Aether

Bei diesen Verteilungsversuchen wurden die gleichen Bedingungen eingehalten wie früher beschrieben. Ebenso war die Berechnungsart der Ergebnisse die gleiche.

Tabelle 18 enthält die Verteilungskoeffizienten der chemisch reinen Handelsmilchsäure zwischen Wasser und Aether, Tabelle 20 die entsprechenden Koeffizienten der technischen Milchsäure. In beiden Fällen ist wiederum eine Inkonstanz der Verteilungskoeffizienten zu erkennen; bei der Handelsmilchsäure fallen die Werte

von $f = 0{,}1430$ bis $f = 0{,}1242$
für $c_w = 1{,}172$ bis $c_w = 0{,}2022$ Mol/Liter,

bei der technischen Milchsäure

von $f = 0{,}1077$ bis $f = 0{,}09540$
für $c_w = 1{,}138$ bis $c_w = 0{,}2306$ Mol/Liter.

Die graphische Darstellung für die Werte in Tabelle 18 findet sich in Figur 9, für Tabelle 20 in Figur 11. Ein Vergleich der sich hier ergebenden Kurven mit derjenigen für anhydridfreie Milchsäure (Figur 8, Kurve I) läßt - abgesehen von den absoluten Zahlenwerten für die Verteilungskoeffizienten f - einen ähnlichen Kurvenverlauf erkennen. Der Unterschied in den Zahlenwerten für f ist leicht verständlich, wenn man den Anhydridgehalt der Säuren vergleichsweise in Betracht zieht.

	c_w:	f:
Anhydridfreie Milchsäure	1,1355 0,2091	0,09122 0,08082
Anhydridhaltige technische Milchsäure; Anhydridgehalt: 7,82%	1,1376 0,2306	0,1077 0,0954
Anhydridhaltige chemisch reine Milchsäure; Anhydridgehalt: 31,26%	1,1205 0,2022	0,1428 0,1242

Die Zusammenstellung lehrt, daß mit steigendem Anhydridgehalt der Milchsäure der Verteilungskoeffizient wächst. Die anhydridhaltige chemisch reine Milchsäure besitzt einen ungefähr viermal größeren Anhydridgehalt (31,2%) als die technische (7,8%), und ihr Verteilungskoeffizient ist gleicherweise etwa viermal größer.

d) Verteilung von chemisch reiner Handelsmilchsäure (anhydridhaltig) sowie technischer Milchsäure (anhydridhaltig) zwischen Amylalkohol und Wasser

In den Tabellen 19 und 21 sind die Verteilungskoeffizienten zusammengestellt und in den Figuren 10 und 12 graphisch wiedergegeben. Die sich hier ergebenden Verhältnisse sind analog den vorher unter c) besprochenen. Die Werte für f fallen bei beiden Säuren mit abnehmender Konzentration und steigen mit zunehmendem Anhydridgehalt.

	c_w:	f:
Anhydridhaltige Milchsäure	1,159 0,3493	0,4562 0,4366
Anhydridhaltige technische Milchsäure; Anhydridgehalt: 7,82 %	1,144 0,3512	0,4768 0,4464
Anhydridhaltige reine Milchsäure; Anhydridgehalt: 31,26 %	1,129 0,3542	0,5883 0,5793

Die Verunreinigungen der technischen Milchsäure, die in Tabelle 1 festgestellt wurden, üben auf das Verteilungsverhältnis im Vergleich zu dem Anhydridgehalt nur einen geringen Einfluß aus.

Tabelle 18

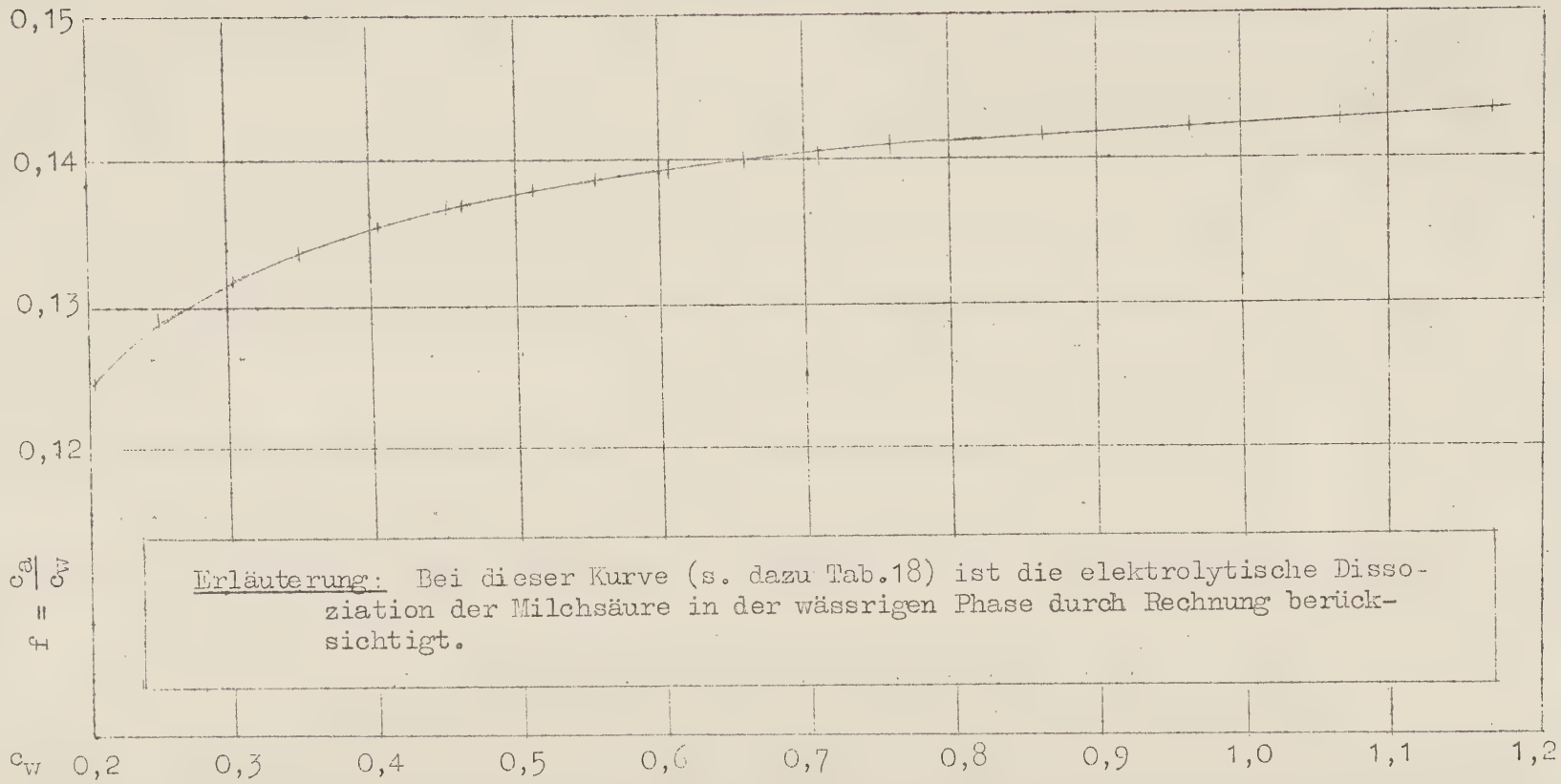
Die Verteilungskoeffizienten anhydridhaltiger chemisch reiner Milchsäure zwischen Aether und Wasser bei 20° ± 0,04° C

Gesamtkonzentration der Milchsäure in		Dissoziationsgrad	Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht	Verteilungskoeffizienten	
ätherischer Schicht c_a Mol/Ltr.	wässriger Schicht c_w' Mol/Ltr.	$\alpha \cdot 10^2$	c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_a}$	$\frac{c_a}{c_w} = f$
1	2	3	4	5	6
0,1676	1,186	1,220	1,1715	6,993	0,1430
0,1601	1,135	1,252	1,1205	7,001	0,1428
0,1526	1,083	1,280	1,0694	7,010	0,1427
0,1451	1,032	1,308	1,0183	7,019	0,1425
0,1376	0,980	1,340	0,9672	7,030	0,1422
0,1301	0,929	1,374	0,9161	7,043	0,1420
0,1226	0,877	1,410	0,8651	7,057	0,1417
0,1151	0,826	1,452	0,8140	7,072	0,1414
0,1076	0,774	1,497	0,7629	7,090	0,1410
0,1001	0,723	1,546	0,7118	7,111	0,1406
0,0926	0,671	1,602	0,6607	7,136	0,1402
0,0851	0,620	1,665	0,6097	7,181	0,1396
0,0776	0,568	1,738	0,5586	7,199	0,1389
0,0701	0,517	1,820	0,5076	7,241	0,1381
0,0626	0,465	1,913	0,4566	7,294	0,1371
0,0551	0,414	2,021	0,4056	7,362	0,1358
0,0476	0,362	2,155	0,3547	7,452	0,1342
0,0401	0,311	2,315	0,3038	7,576	0,1320
0,0326	0,259	2,522	0,2530	7,759	0,1259
0,0251	0,208	2,798	0,2022	8,055	0,1242

F i g u r 9

Die Verteilungskoeffizienten f

von anhydridhaltiger, chemisch reiner Milchsäure zwischen Aether und Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht.



Erläuterung: Bei dieser Kurve (s. dazu Tab.18) ist die elektrolytische Dissoziation der Milchsäure in der wässrigen Phase durch Rechnung berücksichtigt.

Tabelle 19

Die Verteilungskoeffizienten anhydridhaltiger chemisch reiner Milchsäure zwischen Amylalkohol und Wasser bei 20° ± 0,04°C

Gesamtkonzentration der Milchsäure in		Dissoziationsgrad	Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht	Verteilungskoeffizienten	
amylalkoholischer Schicht c_{al} Mol/Ltr.	wässriger Schicht c_w' Mol/Ltr.	$\alpha \cdot 10^2$	c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_{al}}$	$\frac{c_{al}}{c_w} = f$
1	2	3	4	5	6
0,6912	1,190	1,286	1,1747	1,6995	0,5884
0,6642	1,144	1,304	1,1291	1,6999	0,5883
0,6372	1,098	1,320	1,0835	1,7004	0,5881
0,6102	1,052	1,340	1,0379	1,7010	0,5879
0,5832	1,006	1,360	0,9923	1,7015	0,5877
0,5562	0,960	1,382	0,9467	1,7021	0,5875
0,5292	0,914	1,410	0,9011	1,7028	0,5873
0,5022	0,868	1,437	0,8555	1,7035	0,5870
0,4752	0,822	1,470	0,8099	1,7044	0,5867
0,4482	0,776	1,506	0,7643	1,7053	0,5864
0,4212	0,730	1,545	0,7187	1,7064	0,5860
0,3942	0,684	1,592	0,6731	1,7075	0,5856
0,3672	0,638	1,642	0,6275	1,7089	0,5852
0,3402	0,592	1,702	0,5819	1,7115	0,5846
0,3132	0,546	1,770	0,5363	1,7124	0,5846
0,2862	0,500	1,847	0,4908	1,7148	0,5832
0,2592	0,454	1,936	0,4452	1,7177	0,5822
0,2322	0,408	2,037	0,3997	1,7213	0,5809
0,2052	0,362	2,155	0,3542	1,7261	0,5793
0,1782	0,316	2,294	0,3087	1,7326	0,5772
0,1512	0,270	2,465	0,2623	1,7417	0,5742
0,1242	0,224	2,687	0,2180	1,7551	0,5698

F i g u r 10

Die Verteilungskoeffizienten f

von anhydridhaltiger, chemisch reiner Milchsäure zwischen Amylalkohol und Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht.

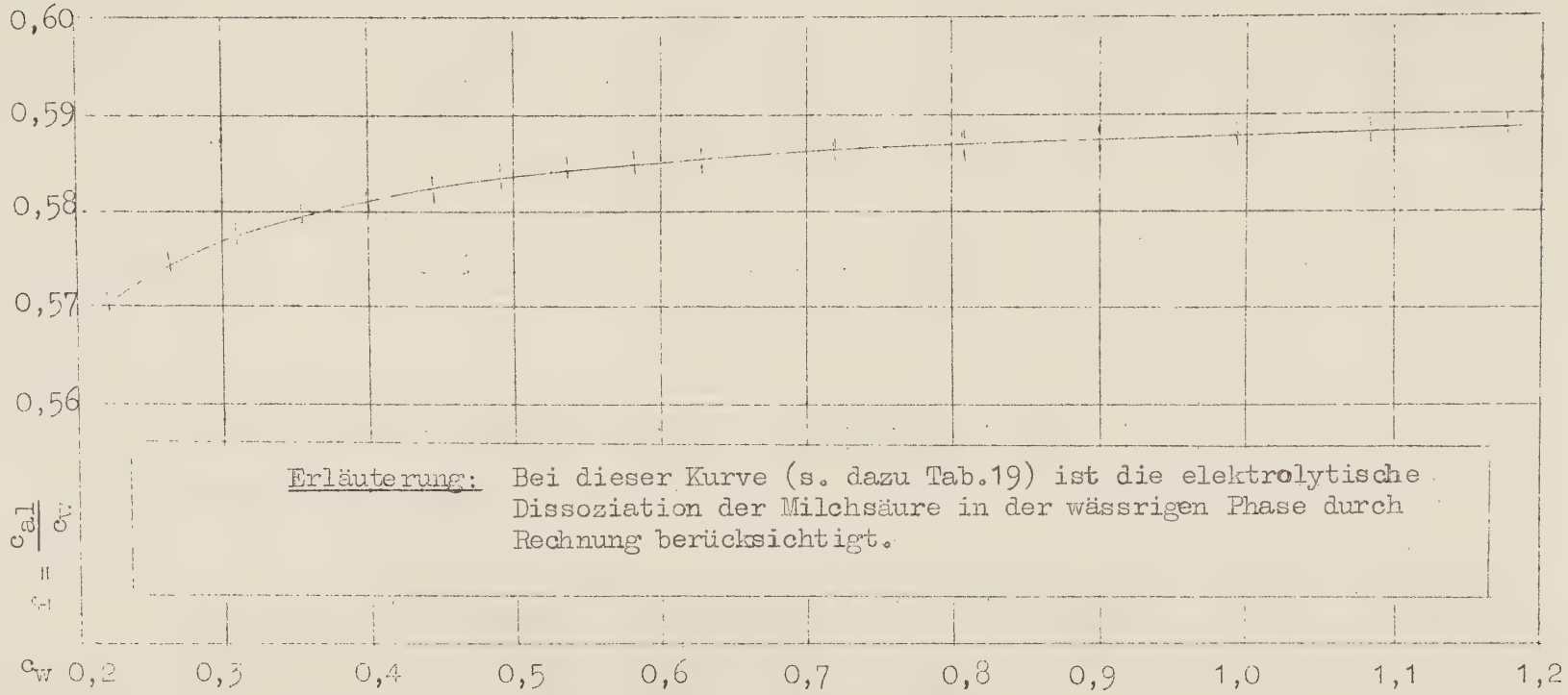


Tabelle 20

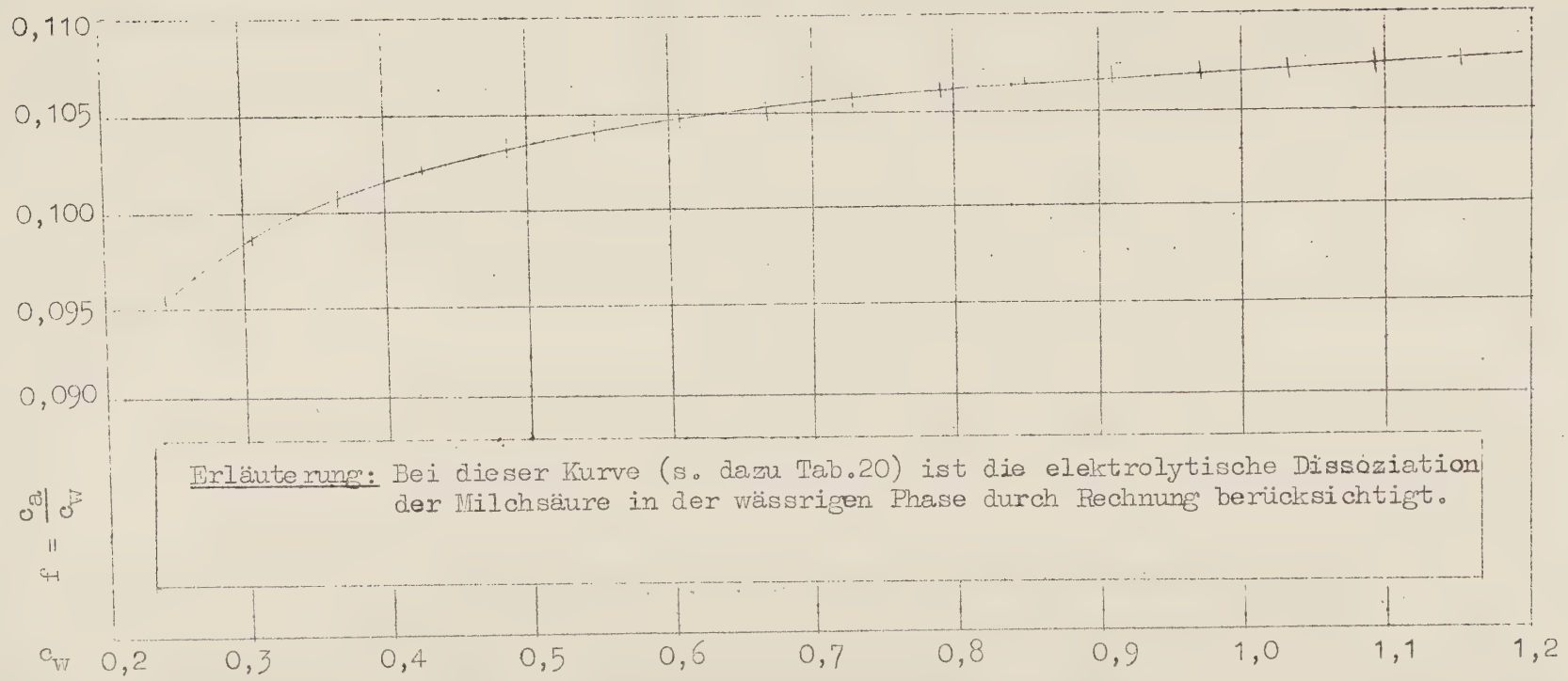
Die Verteilungskoeffizienten anhydridhaltiger technischer Milchsäure zwischen Aether und Wasser bei 20° ± 0,04° C

Gesamtkonzentration der Milchsäure in		Dissoziationsgrad	Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht	Verteilungskoeffizienten	
ätherischer Schicht c_a Mol/Ltr.	wässriger Schicht c_w' Mol/Ltr.	$\alpha \cdot 10^2$	c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_a}$	$\frac{c_a}{c_w} = f$
1	2	3	4	5	6
0,1225	1,152	1,252	1,1376	9,286	0,1077
0,1158	1,091	1,280	1,0770	9,301	0,1075
0,1091	1,030	1,312	1,0165	9,317	0,1073
0,1024	0,969	1,346	0,9559	9,336	0,1071
0,0957	0,908	1,386	0,8954	9,357	0,1069
0,0890	0,847	1,433	0,8349	9,381	0,1066
0,0823	0,786	1,485	0,7743	9,409	0,1063
0,0756	0,725	1,545	0,7138	9,442	0,1059
0,0689	0,664	1,615	0,6533	9,482	0,1055
0,0622	0,603	1,692	0,5928	9,531	0,1049
0,0555	0,542	1,782	0,5323	9,592	0,1043
0,0488	0,481	1,890	0,4719	9,670	0,1034
0,0421	0,420	2,020	0,4115	9,775	0,1023
0,0354	0,359	2,182	0,3512	9,920	0,1008
0,0287	0,298	2,394	0,2909	1,014	0,0987
0,0220	0,237	2,687	0,2306	1,048	0,0954

F i g u r 11.

Die Verteilungskoeffizienten f

von anhydridhaltiger, technischer Milchsäure zwischen Aether und Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht.



Erläuterung: Bei dieser Kurve (s. dazu Tab.20) ist die elektrolytische Dissoziation der Milchsäure in der wässrigen Phase durch Rechnung berücksichtigt.

Tabelle 21

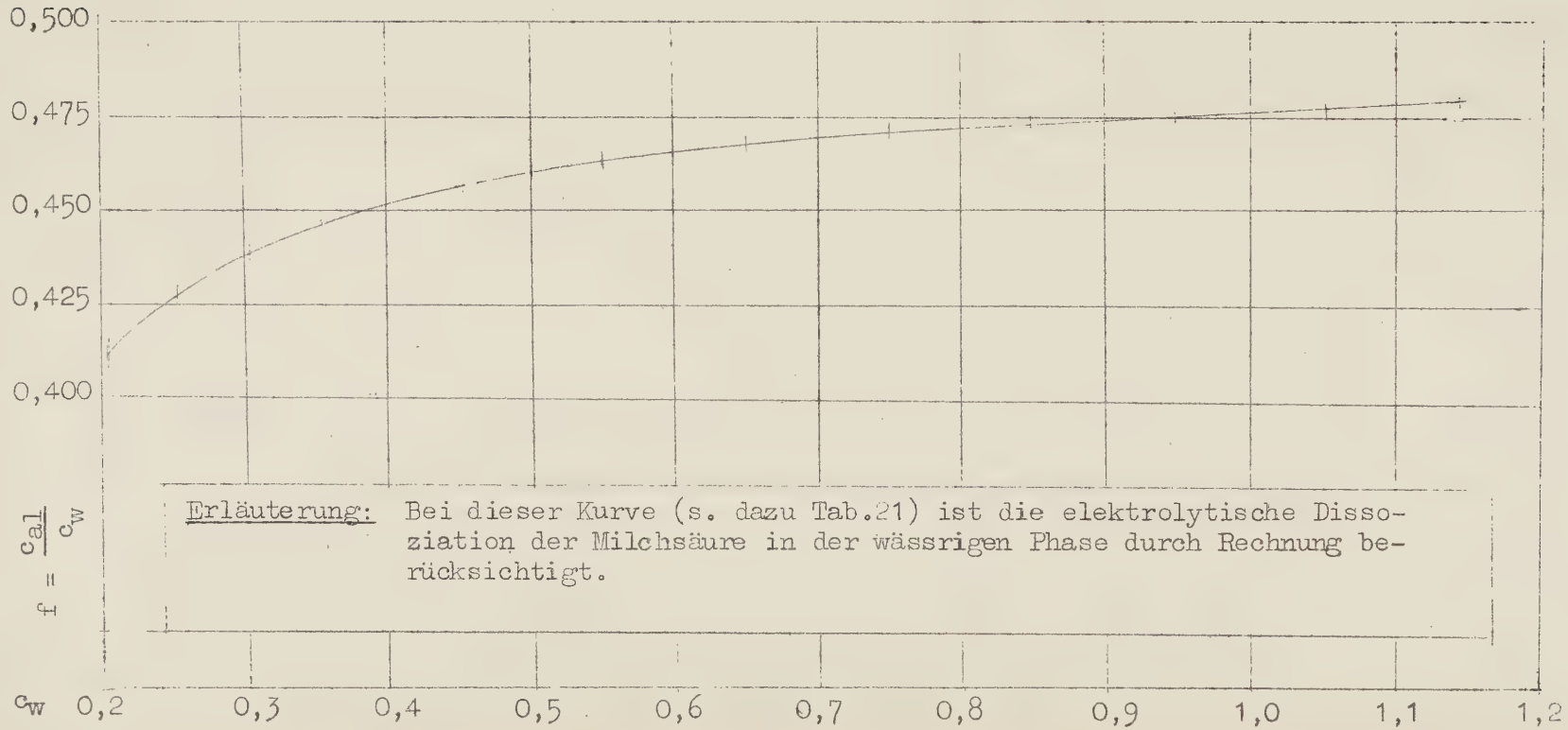
Die Verteilungskoeffizienten anhydridhaltiger technischer Milchsäure zwischen Amylalkohol und Wasser bei 20° ± 0,04°C

Gesamtkonzentration der Milchsäure in		Dissoziationsgrad	Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht	Verteilungskoeffizienten	
amylalkoholischer Schicht c_{al} Mol/Ltr.	wässriger Schicht c_w' Mol/Ltr.	$\alpha \cdot 10^2$	c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_{al}}$	$\frac{c_{al}}{c_w} = f$
1	2	3	4	5	6
0,5456	1,159	1,273	1,1442	2,097	0,4768
0,5213	1,109	1,295	1,0947	2,100	0,4762
0,4970	1,059	1,318	1,0451	2,103	0,4756
0,4727	1,009	1,340	0,9955	2,106	0,4749
0,4484	0,959	1,368	0,9459	2,109	0,4741
0,4241	0,909	1,399	0,8963	2,113	0,4732
0,3998	0,859	1,430	0,8467	2,118	0,4722
0,3755	0,809	1,470	0,7971	2,123	0,4711
0,3512	0,759	1,513	0,7475	2,129	0,4698
0,3269	0,709	1,561	0,6979	2,135	0,4684
0,3026	0,659	1,617	0,6483	2,143	0,4667
0,2783	0,609	1,683	0,5988	2,152	0,4648
0,2540	0,559	1,753	0,5492	2,162	0,4625
0,2297	0,509	1,836	0,4997	2,175	0,4597
0,2054	0,459	1,928	0,4502	2,192	0,4563
0,1811	0,409	2,035	0,4007	2,212	0,4520
0,1568	0,359	2,164	0,3512	2,240	0,4464
0,1325	0,309	2,322	0,3018	2,278	0,4390
0,1082	0,259	2,518	0,2525	2,333	0,4286
0,0839	0,209	2,782	0,2032	2,422	0,4129

F i g u r 12.

Die Verteilungskoeffizienten f

von anhydridhaltiger, technischer Milchsäure zwischen Amylalkohol und Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration der undissoziierten Säure in der wässrigen Schicht.



III. a) Verteilung von α-Oxybuttersäure zwischen Amylalkohol und Wasser sowie Amylalkohol und 0,5 normaler Schwefelsäure

Die Verteilungskoeffizienten dieser Versuche sind in den Tabellen 22 und 23 zusammengestellt und in Figur 13 (Kurven I und II) graphisch wiedergegeben. Die Analogie der α-Oxybuttersäure mit der Milchsäure hinsichtlich der Verteilung zwischen Wasser und Amylalkohol ist unverkennbar. Die Werte liegen für die α-Oxybuttersäure etwas höher, fallen aber wie bei der Milchsäure in regelmäßigem Gang mit der Konzentration der Säure. Weiterhin ist bemerkenswert, daß die Kurven I und II ähnlich wie bei den entsprechenden Kurven der anhydridfreien Milchsäure dicht beieinander liegen.

Tabelle 22

Die Verteilungskoeffizienten von α-Oxybuttersäure zwischen Amylalkohol und Wasser bei 20° ± 0,04° C

Gesamtkonzentration der α-Oxybuttersäure in		Dissoziationsgrad	Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht	Verteilungskoeffizienten	
amylalkoholischer Schicht c_{al} Mol/Ltr.	wässriger Schicht c_w' Mol/Ltr.	$\alpha \cdot 10^2$	c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_{al}}$	$\frac{c_{al}}{c_w} = f$
1	2	3	4	5	6
1,3493	1,178	1,422	1,1613	0,8606	1,162
1,2795	1,118	1,440	1,1019	0,8612	1,161
1,2097	1,058	1,463	1,0425	0,8618	1,160
1,1399	0,998	1,485	0,9832	0,8625	1,159
1,0701	0,938	1,510	0,9238	0,8633	1,158
1,0003	0,878	1,543	0,8645	0,8642	1,157
0,9305	0,818	1,576	0,8051	0,8652	1,156
0,8607	0,758	1,620	0,7457	0,8664	1,154
0,7909	0,698	1,665	0,6864	0,8679	1,152
0,7211	0,638	1,722	0,6270	0,8695	1,150
0,6513	0,578	1,790	0,5677	0,8716	1,147
0,5815	0,518	1,873	0,5083	0,8741	1,144
0,5117	0,458	1,978	0,4489	0,8773	1,140
0,4419	0,398	2,115	0,3896	0,8816	1,134
0,3721	0,338	2,290	0,3303	0,8876	1,127
0,3023	0,278	2,505	0,2710	0,8966	1,115
0,2325	0,218	2,785	0,2119	0,9115	1,097

Tabelle 23

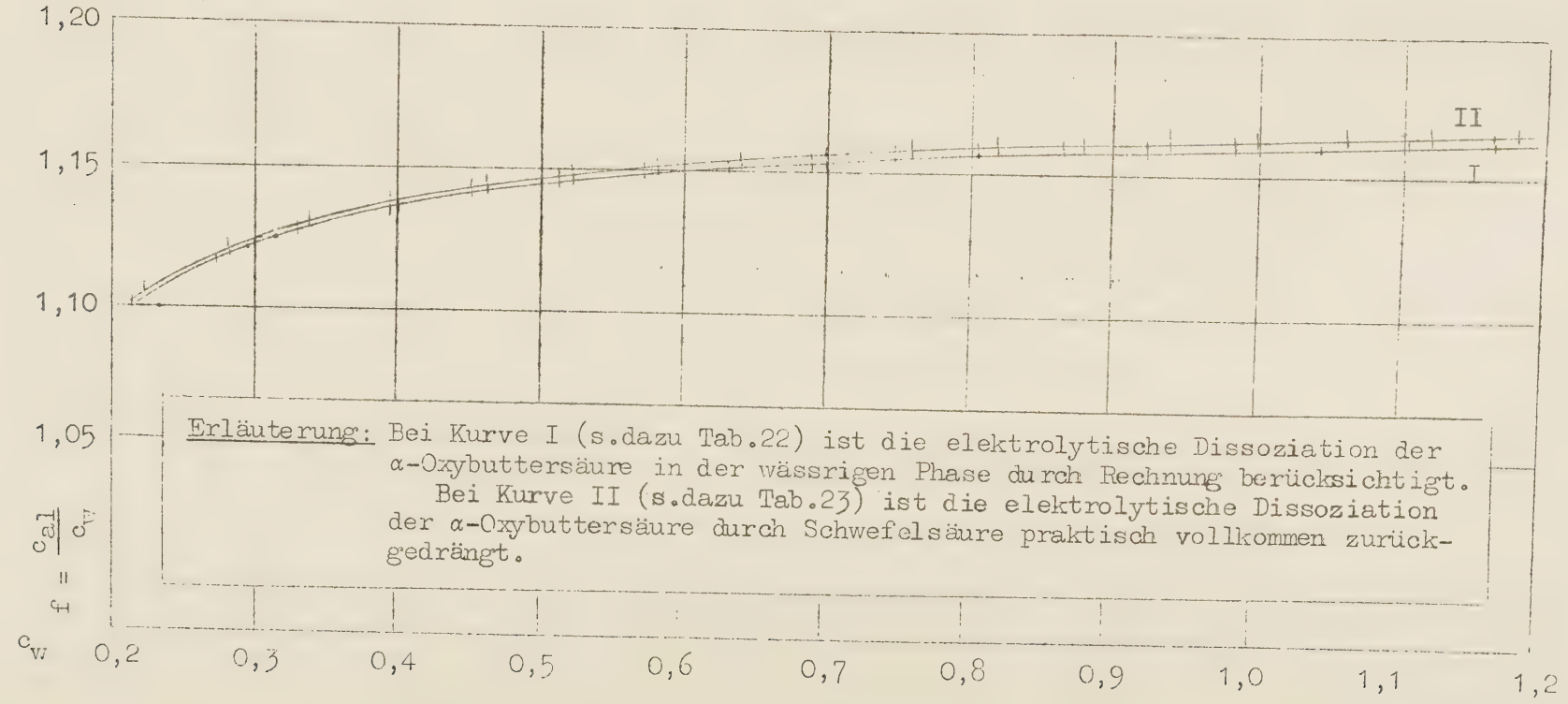
Die Verteilungskoeffizienzen von α-Oxybuttersäure zwischen Amylalkohol und Wasser nach Zusatz von Schwefelsäure bei 20° ± 0,04° C

Konzentration der α-Oxybuttersäure in		Verteilungskoeffizienten	
amylalkoholischer Schicht c_{al} Mol/Liter	wässriger Schicht c_w Mol/Ltr.	$\frac{c_w}{c_{al}}$	$\frac{c_{al}}{c_w} = f$
1	2	3	4
1,3741	1,179	0,8580	1,166
1,3033	1,119	0,8586	1,165
1,2325	1,059	0,8593	1,164
1,1617	0,999	0,8599	1,163
1,0909	0,939	0,8608	1,162
1,0201	0,879	0,8617	1,161
0,9493	0,819	0,8627	1,159
0,8785	0,759	0,8640	1,157
0,8077	0,699	0,8654	1,155
0,7369	0,639	0,8671	1,153
0,6661	0,579	0,8692	1,150
0,5953	0,519	0,8718	1,147
0,5245	0,459	0,8751	1,143
0,4537	0,399	0,8794	1,137
0,3829	0,339	0,8853	1,130
0,3121	0,279	0,8939	1,119
0,2413	0,219	0,9076	1,102

Figur 13

Die Verteilungskoeffizienten f

von α-Oxybuttersäure zwischen Amylalkohol und Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht.



Erläuterung: Bei Kurve I (s.dazu Tab.22) ist die elektrolytische Dissoziation der α-Oxybuttersäure in der wässrigen Phase durch Rechnung berücksichtigt.
Bei Kurve II (s.dazu Tab.23) ist die elektrolytische Dissoziation der α-Oxybuttersäure durch Schwefelsäure praktisch vollkommen zurückgedrängt.

b) Verteilung von α-Oxybuttersäure zwischen Aether und Wasser sowie zwischen Aether und 0,5 normaler Schwefelsäure

Die Tabellen 24 und 25 enthalten die Verteilungskoeffizienten der α-Oxybuttersäure zwischen Aether und Wasser, bezw. zwischen Aether und 0,5 normaler Schwefelsäure; die Kurven I und II in Figur 14 zeigen die entsprechenden graphischen Bilder. Die Verteilungskoeffizienten der α-Oxybuttersäure fallen mit steigender Säurekonzentration schwach ab, während bei der Milchsäure in diesem Falle ein schwaches Ansteigen erfolgt. Jedoch weichen bei beiden Säuren für diese Verteilung die Kurven II von den Kurven I beträchtlich ab. Die zur Erklärung dieser Abweichung bei der Milchsäure angegebenen Gründe dürften auch für die α-Oxybuttersäure zutreffen.

Tabelle 24

Die Verteilungskoeffizienten von α-Oxybuttersäure zwischen Aether und Wasser bei 20° ± 0,04°C

Gesamtkonzentration der α-Oxybuttersäure in		Dissoziationsgrad	Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht	Verteilungskoeffizienten	
ätherischer Schicht c_a Mol/Ltr.	wässriger Schicht c_w' Mol/Liter	$\alpha \cdot 10^2$	c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_a}$	$\frac{c_a}{c_w} = f$
1	2	3	4	5	6
0,4639	1,177	1,318	1,1615	2,504	0,3994
0,4267	1,087	1,354	1,0723	2,513	0,3979
0,3895	0,997	1,400	0,9831	2,524	0,3962
0,3523	0,907	1,450	0,8939	2,537	0,3941
0,3151	0,817	1,510	0,8047	2,554	0,3916
0,2779	0,727	1,585	0,7155	2,575	0,3884
0,2593	0,682	1,633	0,6709	2,587	0,3865
0,2407	0,637	1,686	0,6263	2,602	0,3843
0,2221	0,592	1,747	0,5817	2,619	0,3818
0,2035	0,547	1,816	0,5371	2,639	0,3789
0,1849	0,502	1,890	0,4925	2,664	0,3754
0,1663	0,457	1,980	0,4479	2,694	0,3712
0,1447	0,412	2,080	0,4034	2,731	0,3661
0,1291	0,367	2,198	0,3589	2,780	0,3597
0,1105	0,322	2,333	0,3145	2,846	0,3514
0,0919	0,277	2,498	0,2701	2,939	0,3403
0,0733	0,232	2,708	0,2257	3,079	0,3247

Tabelle 25

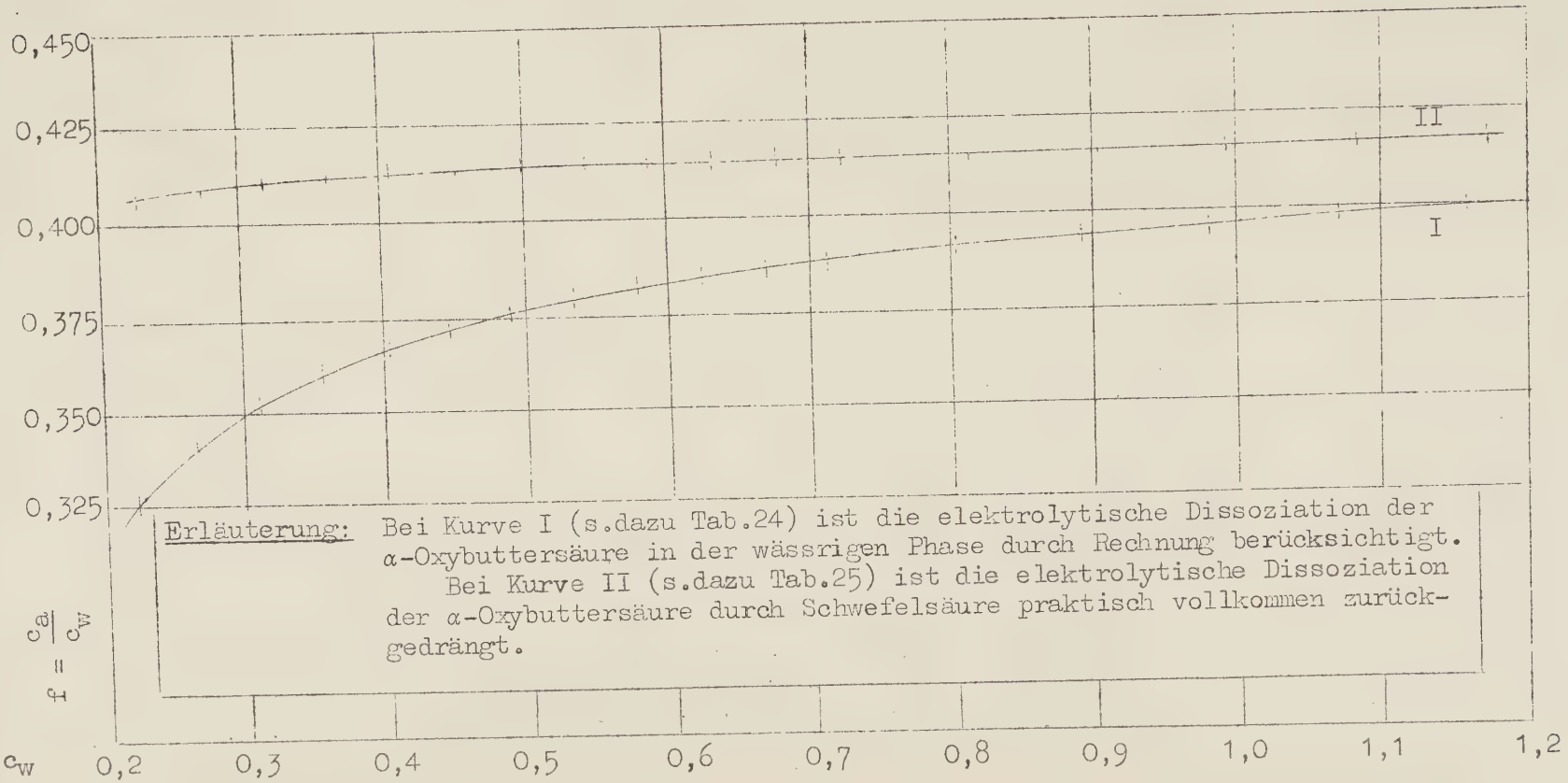
Die Verteilungskoeffizienten von α-Oxybuttersäure zwischen Aether und Wasser nach Zusatz von Schwefelsäure bei 20° ± 0,04°C

Konzentration der α-Oxybuttersäure in		Verteilungskoeffizienten	
ätherischer Schicht c_a Mol/Liter	wässeriger Schicht c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_a}$	$\frac{c_a}{c_w} = f$
1	2	3	4
0,4905	1,175	2,396	0,4175
0,4527	1,085	2,397	0,4172
0,4149	0,995	2,398	0,4170
0,3771	0,905	2,400	0,4167
0,3393	0,815	2,402	0,4163
0,3015	0,725	2,405	0,4159
0,2826	0,680	2,406	0,4156
0,2637	0,635	2,408	0,4153
0,2259	0,545	2,413	0,4146
0,2070	0,500	2,415	0,4140
0,1881	0,455	2,419	0,4134
0,1692	0,410	2,423	0,4127
0,1503	0,365	2,428	0,4118
0,1314	0,320	2,435	0,4106
0,1125	0,275	2,444	0,4091
0,0936	0,230	2,457	0,4070

F i g u r 14.

Die Verteilungskoeffizienten f

von α-Oxybuttersäure zwischen Aether und Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht.



Erläuterung: Bei Kurve I (s.dazu Tab.24) ist die elektrolytische Dissoziation der α-Oxybuttersäure in der wässrigen Phase durch Rechnung berücksichtigt.

Bei Kurve II (s.dazu Tab.25) ist die elektrolytische Dissoziation der α-Oxybuttersäure durch Schwefelsäure praktisch vollkommen zurückgedrängt.

IV. a) Verteilung von Glykolsäure zwischen Amylalkohol und Wasser bezw. 0,5 normaler Schwefelsäure

Die Ergebnisse der Verteilung sind in den Tabellen 26 und 27 zusammengestellt und in Figur 15 (Kurven I und II) graphisch ausgewertet. Auch hier besteht hinsichtlich der Kurve I (elektrolytische Dissoziation rechnerisch berücksichtigt) Analogie mit der Milchsäure und α-Oxybuttersäure. Die Werte für f fallen regelmäßig mit der Säurekonzentration; der Gang hat große Aehnlichkeit mit demjenigen der beiden anderen Säuren. Dagegen weicht Kurve II (elektrolytische Dissoziation durch Schwefelsäure zurückgedrängt), verglichen mit den entsprechenden Kurven der beiden anderen Oxysäuren, beträchtlich ab. Sie zeigt eigentümlicherweise dasselbe Verhalten, wie es die Kurven II für Milchsäure und α-Oxybuttersäure bei der Verteilung zwischen Wasser und Aether aufweisen (siehe Figur 7 und 13).

Tabelle 26

Die Verteilungskoeffizienten von Glykolsäure zwischen Amylalkohol und Wasser bei 20° ± 0,04°C

Gesamtkonzentration der Glykolsäure in		Dissoziationsgrad	Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht	Verteilungskoeffizienten	
amylalkoholischer Schicht c_{al} Mol/Liter	wässriger Schicht c_w' Mol/Ltr.	$\alpha \cdot 10^2$	c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_{al}}$	$\frac{c_{al}}{c_w} = f$
1	2	3	4	5	6
0,2185	1,173	1,286	1,1579	5,299	0,1887
0,2067	1,111	1,313	1,0964	5,304	0,1885
0,1949	1,049	1,348	1,0349	5,310	0,1883
0,1831	0,987	1,383	0,9734	5,316	0,1881
0,1713	0,925	1,422	0,9118	5,323	0,1879
0,1595	0,863	1,470	0,8503	5,331	0,1876
0,1477	0,801	1,523	0,7888	5,341	0,1872
0,1359	0,739	1,585	0,7273	5,352	0,1869
0,1241	0,677	1,655	0,6658	5,365	0,1864
0,1123	0,615	1,738	0,6043	5,381	0,1858
0,1005	0,553	1,830	0,5429	5,402	0,1851
0,0887	0,491	1,938	0,4815	5,428	0,1842
0,0769	0,429	2,074	0,4201	5,463	0,1831
0,0651	0,367	2,240	0,3588	5,511	0,1815
0,0533	0,305	2,458	0,2975	5,582	0,1792
0,0415	0,243	2,768	0,2363	5,693	0,1756

Tabelle 27

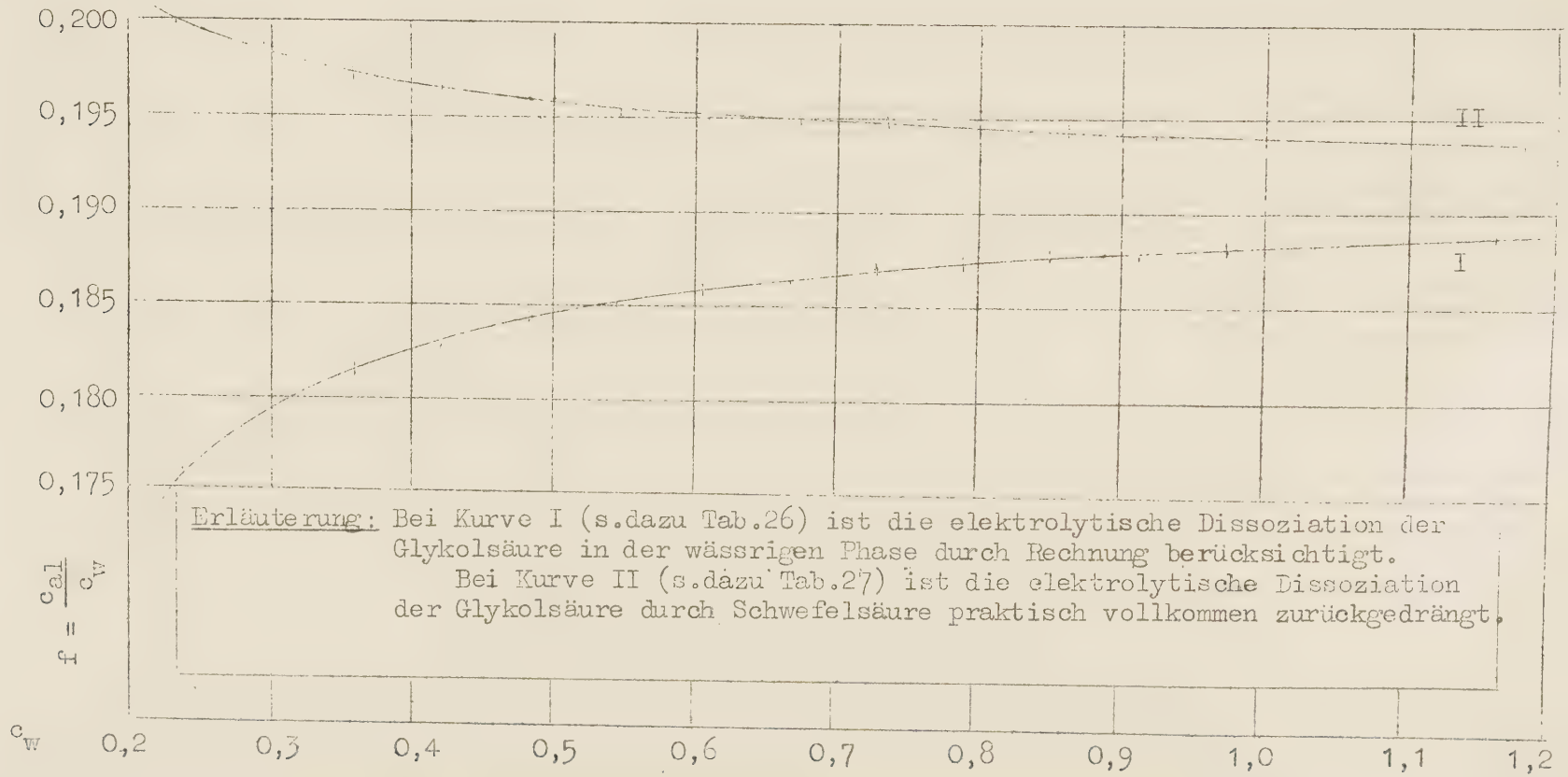
Die Verteilungskoeffizienten von Glykolsäure zwischen Amylalkohol und Wasser nach Zusatz von Schwefelsäure bei 20° ± 0,04°C

Konzentration der Glykolsäure in		Verteilungskoeffizienten	
amylalkoholischer Schicht c_{al} Mol/Liter	wässeriger Schicht c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_{al}}$	$\frac{c_{al}}{c_w} = f$
1	2	3	4
0,2277	1,176	5,165	0,1936
0,2156	1,113	5,162	0,1937
0,2035	1,050	5,160	0,1938
0,1914	0,987	5,157	0,1939
0,1793	0,924	5,153	0,1941
0,1672	0,861	5,149	0,1942
0,1551	0,798	5,145	0,1944
0,1430	0,735	5,140	0,1946
0,1309	0,672	5,134	0,1948
0,1188	0,609	5,126	0,1951
0,1067	0,546	5,117	0,1954
0,0946	0,483	5,106	0,1959
0,0825	0,420	5,091	0,1964
0,0704	0,357	5,071	0,1972
0,0583	0,294	5,043	0,1983
0,0462	0,231	5,000	0,2000

Figur 15

Die Verteilungskoeffizienten f

von Glykolsäure zwischen Amylalkohol und Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht.



Erläuterung: Bei Kurve I (s.dazu Tab.26) ist die elektrolytische Dissoziation der Glykolsäure in der wässrigen Phase durch Rechnung berücksichtigt.
Bei Kurve II (s.dazu Tab.27) ist die elektrolytische Dissoziation der Glykolsäure durch Schwefelsäure praktisch vollkommen zurückgedrängt.

b) Verteilung von Glykolsäure zwischen Aether und Wasser bezw. 0,5 normaler Schwefelsäure

Die Tabellen 28 und 29 enthalten die Ergebnisse dieser Versuche. Aus den zugehörigen graphischen Darstellungen der Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (vergl. Kurven I und II der Figur 16) geht hervor, daß die Glykolsäurekurven von den entsprechenden Milchsäure- und α-Oxybuttersäurekurven stark abweichen. Dies ist nicht besonders auffällig, da in vielen Fällen die Eigenschaften der ersten Glieder in homologen Reihen von denjenigen der höheren Glieder mehr oder weniger stark abweichen.

Tabelle 28

Die Verteilungskoeffizienten von Glykolsäure zwischen Aether und Wasser bei 20° ± 0,04°C

Gesamtkonzentration der Glykolsäure in		Dissoziationsgrad	Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht	Verteilungskoeffizienten	
ätherischer Schicht c_a Mol/Ltr.	wässriger Schicht c_w' Mol/Ltr.	$\alpha \cdot 10^2$	c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_a}$	$\frac{c_a}{c_w} = f$
1	2	3	4	5	6
0,0339	1,146	1,295	1,1311	33,37	0,02997
0,0321	1,082	1,330	1,0676	33,26	0,03007
0,0303	1,018	1,363	1,0041	33,14	0,03018
0,0285	0,954	1,404	0,9406	33,00	0,03030
0,0267	0,890	1,448	0,8771	32,85	0,03044
0,0249	0,826	1,501	0,8136	32,67	0,03061
0,0231	0,762	1,560	0,7501	32,47	0,03080
0,0213	0,698	1,633	0,6866	32,24	0,03102
0,0195	0,634	1,710	0,6232	31,96	0,03129
0,0177	0,570	1,800	0,5597	31,62	0,03162
0,0159	0,506	1,910	0,4963	31,22	0,03204
0,0141	0,442	2,042	0,4330	30,71	0,03257
0,0123	0,378	2,208	0,3697	30,05	0,03328
0,0105	0,314	2,428	0,3064	29,18	0,03427
0,0087	0,250	2,732	0,2432	27,95	0,03578

Die Anomalie verschwindet, wenn wir die Werte für die bei ungefähr gleicher Konzentration gefundenen Verteilungskoeffizienten der α-Oxykarbonsäuren miteinander vergleichen. In diesem Falle ordnen sich die Werte ihrer Größe nach in der Weise an, daß die Homologie der drei Säuren vollständig gewahrt ist.

Säure:	Verteilung zwischen			
	Amylalkohol und Wasser		Aether und Wasser	
	c_w: Mol/Ltr.	f:	c_w: Mol/Ltr.	f:
Glykolsäure	1,1579	0,1887	1,0676	0,03007
Milchsäure	1,1586	0,4562	1,0809	0,09111
α-Oxybuttersäure	1,1613	1,162	1,0723	0,3979

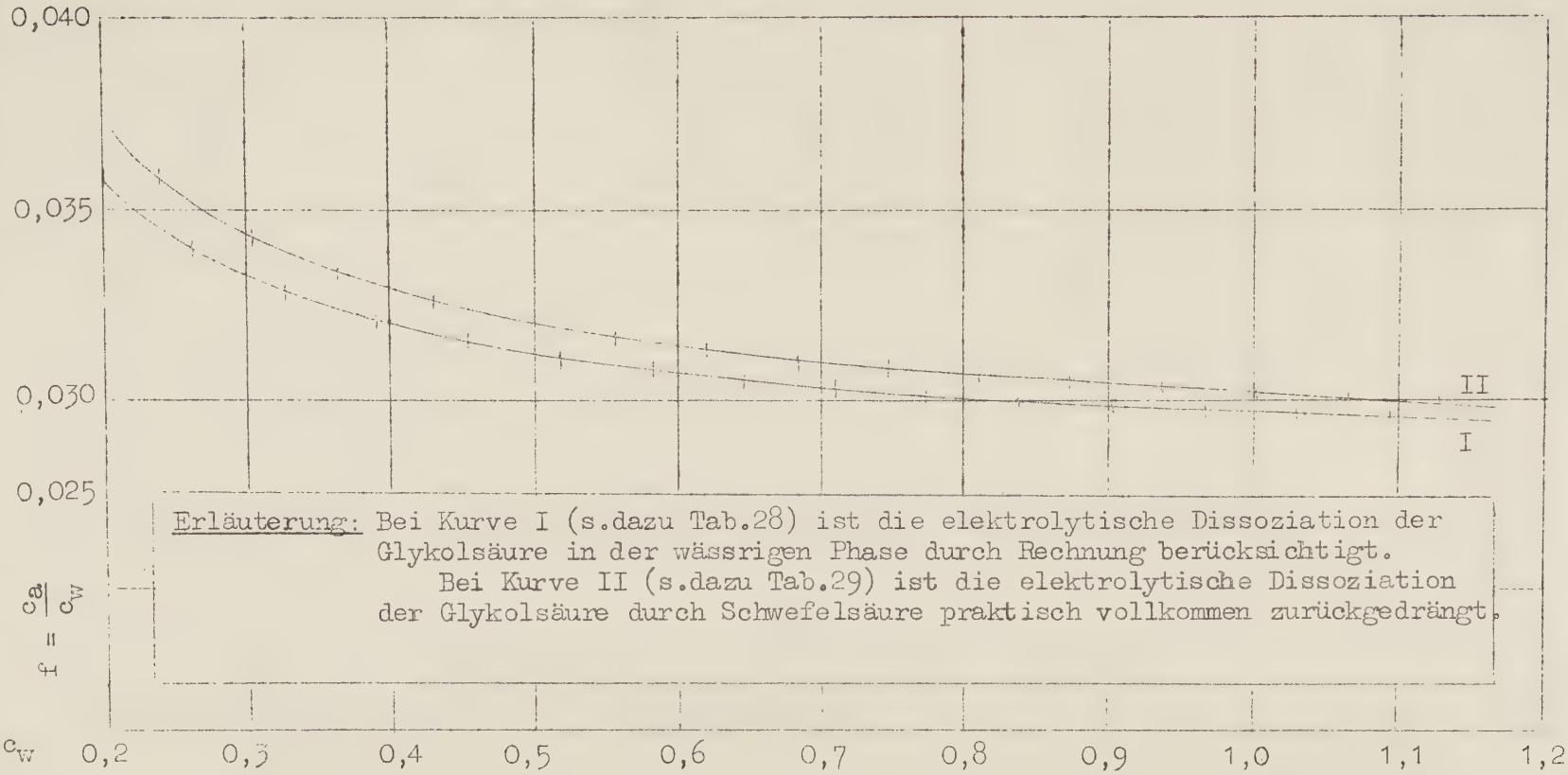
Tabelle 29

Die Verteilungskoeffizienten von Glykolsäure zwischen Aether und Wasser nach Zusatz von Schwefelsäure bei 20° ± 0,04° C

Konzentration der Glykolsäure in		Verteilungskoeffizienten	
ätherischer Schicht c_a Mol/Liter	wässeriger Schicht c_w Mol/Liter	$\frac{c_w}{c_a}$	$\frac{c_a}{c_w} = f$
1	2	3	4
0,0342	1,161	33,95	0,02946
0,0324	1,097	33,86	0,02954
0,0306	1,033	33,76	0,02962
0,0288	0,969	33,65	0,02972
0,0270	0,905	35,52	0,02983
0,0252	0,841	33,37	0,02996
0,0234	0,777	33,21	0,03012
0,0216	0,713	33,01	0,03029
0,0198	0,649	32,78	0,03051
0,0180	0,585	32,50	0,03077
0,0162	0,521	32,16	0,03109
0,0144	0,457	31,74	0,03151
0,0126	0,393	31,19	0,03206
0,0108	0,329	30,46	0,03283
0,0090	0,265	29,45	0,03396
0,0072	0,201	27,92	0,03582

Die Verteilungskoeffizienten f

von Glykolsäure zwischen Aether und Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht.



Erläuterung: Bei Kurve I (s.dazu Tab.28) ist die elektrolytische Dissoziation der Glykolsäure in der wässrigen Phase durch Rechnung berücksichtigt.
Bei Kurve II (s.dazu Tab.29) ist die elektrolytische Dissoziation der Glykolsäure durch Schwefelsäure praktisch vollkommen zurückgedrängt.

E. Polymerisation der drei α-Oxykarbonsäuren in Amylalkohol und Aether

a) Die Bedeutung der Assoziation des verteilten Stoffes im Nernst'schen Verteilungssatz

W. Nernst [1] und W. S. Hendrixson [2] beobachteten als erste bei der Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol eine Inkonstanz des Verteilungskoeffizienten trotz Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation. Sie fanden als Ursache dafür Doppelmolekelbildung der Säure in der benzolischen Phase. Für den einfachsten Fall vollständiger Doppelmolekelbildung in einer Phase ist nach Nernst mit Rücksicht auf das Ostwald'sche Massenwirkungsgesetz der wahre Verteilungskoeffizient:

$$k = \frac{c_1^2}{c_2} ,$$

worin c_1 die Konzentration der monomeren Molekeln in der einen, c_2 diejenige der dimeren Molekeln in der anderen Phase bedeutet. Bei der Verteilung der Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol ist, wie die Nernst'schen Versuche ergaben, die Polymerisation unvollständig und führt zu einem von der Konzentration abhängigen Gleichgewicht zwischen doppelten und einfachen Molekeln der Benzoesäure in der benzolischen Schicht. Bei rechnerischer Berücksichtigung der Assoziation konnte Nernst für die einfachen undissoziierten Molekeln einen bei allen Konzentrationen konstanten Verteilungskoeffizienten ermitteln.

b) Polymerisation der Milchsäure in Amylalkohol

Aehnliche, aber noch verwickeltere Verhältnisse liegen auch bei der Milchsäure, Glykolsäure und α-Oxybuttersäure vor. Wie die beschriebenen Versuche zeigen, ergeben sich bei diesen Säuren Verteilungskoeffizienten, die auch bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation einen regelmäßigen Gang mit der Konzentration aufweisen. Dementsprechend zeigen die graphischen Darstellungen der Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit der analytischen Säurekonzentrationen keine geraden Linien, die parallel zur Abszissenachse laufen, sondern solche, die gegen die Abszissenachse geneigt sind. Darüber hinaus entstehen in bestimmten Konzentrationsgebieten gekrümmte Kurven, was darauf hindeutet, daß entweder Dimerisation in beiden Lösungsmitteln oder auch eine höhere Polymerisation vorliegt. Im folgenden soll versucht werden, bei den drei betrachteten Säuren diese Verhältnisse für Amylalkohol und Aether möglichst klarzustellen.

Aus den graphischen Darstellungen in Figur 7 ist ersichtlich, daß für die Milchsäure die beiden Verteilungskurven [I (Dissoziation rechnerisch berücksichtigt), II (Dissoziation durch Schwefelsäure zurückgedrängt)] bei höheren Konzentrationen in praktisch gerade Linien übergehen. Entsprechend dem beobachteten Gang der Verteilungskoeffizienten ist dieser geradlinig verlaufende Teil der Kurven gegen die Abszissenachse geneigt. Zur Erklärung hierfür muß man eine teilweise Polymerisation der Milchsäure in den Lösungsmitteln annehmen. Mit Rücksicht auf den linearen Verlauf der Kurven ist die einfachste Voraussetzung zunächst die, daß in Amylalkohol Assoziation und zwar Doppelmolekelbildung vorliegt. Bezeichnen wir die molaren Konzentrationen der einfachen Molekeln der Milchsäure in der amylalkoholischen Phase mit $[m_1]$, diejenige der Doppelmolekeln mit $[m_2]$, so ist der wahre Verteilungskoeffizient

1) W.Nernst: Ztschr.f.physikal.Chem.8, 110 (1891).
2) W.S.Hendrixson: Ztschr.anorg.Chem.13, 73 (1897).

$$f_0 = \frac{[m_1]}{c_w} \quad .$$

Aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich dann für die Assoziation in Amylalkohol die Gleichgewichtsbedingung:

$$\varkappa \cdot [m_1]^2 = [m_2] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Hierin bedeutet $\varkappa$ die Polymerisationskonstante bezw. den reziproken Wert der Zerfallskonstante der Doppelmolekeln. Für die analytische Konzentration der Milchsäure in Amylalkohol folgt weiter:

$$c_{al} = [m_1] + 2\,[m_2] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Für die wahre Verteilung gilt:

$$[m_1] = f_0 \cdot c_w \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

für die beobachtete:

$$f = \frac{c_{al}}{c_w} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Durch Substitution von $[m_1]$ und $[m_2]$ in Gleichung (2) durch die entsprechenden Werte in den Gleichungen (1) und (3) ergibt sich:

$$c_{al} = f_0 \cdot c_w + 2 \cdot \varkappa \cdot f_0^2 \cdot c_w^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

Dieser Wert für c_{al} in Gleichung (4) eingesetzt, ergibt für f:

$$f = (2 \cdot \varkappa \cdot f_0^2)\, c_w + f_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

Für den beobachteten Verteilungskoeffizienten $f = \frac{c_{al}}{c_w}$

ergibt sich aus der Konstanz der Werte $\varkappa$ und f_0 die Gleichung einer geraden Linie gegen c_w. Die graphischen Darstellungen für f zeigen, wie erwähnt, bei höheren Konzentrationen eine praktisch gerade Linie. Deshalb kann man als sicher annehmen, daß in diesem Konzentrationsbereich nur in einer Phase und zwar in Amylalkohol eine Polymerisation in Form von Doppelmolekeln stattfindet. Aus Gleichung (6) läßt sich die Assoziationskonstante und damit der Polymerisationsgrad für jede Säurekonzentration berechnen, da man f_0 als Grenzwert von f bei $c_w = 0$ aus den graphischen Darstellungen durch Verlängerung des geraden Teiles der Kurve bis $c_w = 0$, d.h. bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse erhält, und außer $\varkappa$ nur bekannte Größen in der Gleichung vorhanden sind.

Für die Verteilung zwischen Wasser und Amylalkohol ergibt sich für den geradlinigen Kurventeil

$$f_0 = 0{,}4465 \quad \text{(Figur 7)},$$

für die Verteilung zwischen 0,5 normaler Schwefelsäure und Amylalkohol

$$f_0 = 0{,}4469 \quad \text{(Figur 7)}.$$

Aus diesen Werten von f_0 läßt sich für die Milchsäure in Amylalkohol bei den in Frage kommenden Konzentrationen (vergl. Tabelle 14, elektrolytische Dissoziation rechnerisch berücksichtigt) aus Gleichung (6) die Polymerisationskonstante

$$\varkappa = \frac{f - f_0}{2\, f_0^2 \cdot c_w}$$

berechnen. Diese Berechnung führte zu den in der folgenden Uebersicht zusammengestellten Ergebnissen für $\varkappa$.

Konzentration der undissoziierten Milchsäure c_w Mol/Liter	Verteilungskoeffizient $f = \frac{c_{al}}{c_w}$	Polymerisationskonstante $\varkappa$
1,1586	0,4562	0,021
1,1079	0,4559	0,021
1,0572	0,4554	0,021
1,0066	0,4550	0,021(2)
0,9559	0,4545	0,021
0,9053	0,4540	0,020(8)

Bei Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation durch Schwefelsäure (vergl. Tabelle 15) führte die analoge Berechnung zu Werten für $\varkappa$, die in der folgenden Uebersicht enthalten sind.

Konzentration der undissoziierten Milchsäure c_w Mol/Liter	Verteilungskoeffizient $\frac{c_{al}}{c_w}$	Polymerisationskonstante $\varkappa$
1,170	0,4567	0,021
1,119	0,4563	0,021
1,068	0,4559	0,021
1,017	0,4555	0,021(2)
0,966	0,4550	0,021
0,915	0,4544	0,020(5)

Man erkennt, daß in beiden Fällen die erhaltenen Werte für die Polymerisationskonstante $\varkappa$ sehr befriedigende Konstanz und Uebereinstimmung aufweisen. Aus dem Zahlenwert für

$$\varkappa = 0{,}021$$

folgt, daß in Amylalkohol bei 20° C

neben 1 Mol $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$/Liter

0,021 Mol $(CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH)_2$/Liter

vorhanden sind.

c) Polymerisation der Milchsäure in Aether

Die für die Milchsäure in der amylalkoholischen Phase angestellten Ueberlegungen lassen sich ohne weiteres auf die Ermittlung des Polymerisationsfaktors der Milchsäure in der ätherischen Lösung übertragen. Auf dem gleichen graphischen Wege ergeben sich aus Kurve I in Figur 8

für f_0 der Wert 0,08895

und aus der Gleichung $f = (2 \cdot \varkappa \cdot f_0^2)\, c_w + f_0$ in dem Konzentrationsbereich

$c_w = 1{,}190$ bis 0,9172 Mol/Liter (vergl. Tabelle 16)

für den Polymerisationsfaktor $\varkappa$ die in der folgenden Uebersicht zusammengestellten Werte.

Konzentration der undissoziierten Milchsäure c_w Mol/Liter	Verteilungskoeffizient $\frac{c_a}{c_w}$	Polymerisationskonstante $\varkappa$
1,1900	0,09132	0,126
1,1355	0,09122	0,126
1,0809	0,09111	0,126
1,0263	0,09100	0,126
0,9718	0,09086	0,125
0,9172	0,09071	0,122

Wie aus der Uebersicht hervorgeht, ist auch in diesem Falle eine genügende Konstanz von $\varkappa$ vorhanden.

$\varkappa$ = 0,126 besagt, daß in Aether bei 20° C

neben 1 Mol $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$/Liter

0,126 Mol $(CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH)_2$/Liter

vorhanden sind.

Die Verteilung der Milchsäure zwischen Aether und 0,5 normaler Schwefelsäure (Kurve II, Figur 8) würde gemäß dem abweichenden Verlauf der Verteilungskurve für den Polymerisationsfaktor $\varkappa$ einen von $\varkappa$ = 0,126 verschiedenen Wert liefern, der den wahren Verhältnissen nicht entspricht. Die Gründe für die Abweichung sind auf Seite 33 der vorliegenden Arbeit erläutert. Hinzu kommt, daß bei Anwesenheit von Schwefelsäure in der wässerigen Phase der mit Wasser gesättigte Aether so stark entwässert wird, daß er auf die Assoziation der gelösten Milchsäure einen merklichen Einfluß ausübt.

d) Polymerisation der α-Oxybuttersäure und Glykolsäure in Amylalkohol.

In analoger Weise wurden die Polymerisationsfaktoren der α-Oxybuttersäure und Glykolsäure in Amylalkohol berechnet. Auf graphischem Wege ergab sich aus der Verteilung der α-Oxybuttersäure zwischen Wasser und Amylalkohol (Kurve I in Figur 13) für f_0 der Wert 1,142. Die daraus berechneten Werte für die Polymerisationskonstante $\varkappa$ sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt.

Konzentration der undissoziierten α-Oxybuttersäure [1] c_w Mol/Liter	Verteilungskoeffizient $f = \frac{c_{al}}{c_w}$ [1]	Polymerisationskonstante $\varkappa$
1,1613	1,162	0,0066
1,1019	1,161	0,0066
1,0425	1,160	0,0066
0,9832	1,159	0,0066
0,9238	1,158	0,0066(4)
0,8645	1,157	0,0066(5)

1) vergl. Tabelle 22.

$\varkappa = 0{,}0066$ besagt, daß in Amylalkohol bei 20° C
neben 1 Mol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$/Liter
$0{,}0066$ Mol $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH)_2$/Liter
vorhanden sind.

Für die Polymerisation der Glykolsäure in Amylalkohol ($f_0 = 0{,}185$, Kurve I in Figur 15) ergaben sich folgende Werte:

Konzentration der undissoziierten Glykolsäure c_w [1] Mol/Liter	Verteilungskoeffizient $f = \frac{c_{al}}{c_w}$ [1]	Polymerisationskonstante $\varkappa$
1,1579	0,1887	0,046(6)
1,0964	0,1885	0,046(6)
1,0349	0,1883	0,046(6)
0,9734	0,1881	0,046(5)
0,9118	0,1879	0,046(5)
0,8503	0,1876	0,045

Aus $\varkappa = 0{,}046$ folgt, daß in Amylalkohol bei 20° C
neben 1 Mol $CH_2OH \cdot COOH$/Liter
$0{,}046$ Mol $(CH_2OH \cdot COOH)_2$/Liter
vorhanden sind.

e) Polymerisation der α-Oxybuttersäure und Glykolsäure in Aether

Für die Polymerisation der α-Oxybuttersäure in Aether ($f_0 = 0{,}3764$, Kurve I in Figur 14) ergaben sich folgende Werte:

Konzentration der undissoziierten α-Oxybuttersäure c_w [2] Mol/Liter	Verteilungskoeffizient $f = \frac{c_a}{c_w}$ [2]	Polymerisationskonstante $\varkappa$
1,1615	0,3994	0,070
1,0723	0,3979	0,070(7)
0,9831	0,3962	0,070(9)
0,8939	0,3941	0,070
0,8047	0,3916	0,067

$\varkappa = 0{,}070$ besagt, daß in Aether bei 20° C
neben 1 Mol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$/Liter
$0{,}070$ Mol $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH)_2$/Liter
vorhanden sind.

1) vergl. Tabelle 26.
2) " " 24.

Hinsichtlich der Polymerisation der Glykolsäure in Aether ist auf Seite 53 bereits auf die Anomalie dieser Säure hingewiesen, so daß eine den beiden anderen Oxysäuren analoge Berechnung und Auswertung für Aether als Lösungsmittel nicht möglich ist. Die Verteilungskurven der Glykolsäure zwischen Wasser und Aether (Figur 16, Kurven I und II) steigen im Gegensatz zu den entsprechenden Milchsäure-, α-Oxybuttersäurekurven mit abnehmender Säurekonzentration an.

Bemerkenswert ist, daß die Polymerisationskonstanten der drei untersuchten α-Oxykarbonsäuren entsprechend ihrer Homologie mit steigendem Molekulargewicht fallen:

	$\varkappa$ (Amylalkohol):
Glykolsäure	0,046
Milchsäure	0,021
α-Oxybuttersäure	0,0066.

Schwieriger als beim praktisch geradlinigen Teil der Verteilungskurven gestalten sich die Verhältnisse im gekrümmten Teil der Kurven. Es ist unseres Wissens noch nicht versucht worden, auf dem beschriebenen Wege in den der Krümmung entsprechenden Konzentrationsbereichen die Polymerisationskonstanten zu ermitteln. Mit Sicherheit kann wohl angenommen werden, daß hier zu der Polymerisation in der Phase des organischen Lösungsmittels eine solche in der wässerigen Schicht in merklichem bezw. verstärktem Maße hinzutritt. Bezieht man diesen neuen Faktor durch verwickelte Rechnungen in die bisherigen Ueberlegungen ein, so ergeben sich Gleichungen, die sich eindeutig nur auflösen lassen, wenn die eine Unbekannte auf einem anderen Wege ermittelt wird.

F. Die wahren Verteilungskoeffizienten der Milchsäure.

Wird bei den Verteilungsmessungen neben der elektrolytischen Dissoziation der Milchsäure in der wässerigen Phase noch die Assoziation im organischen Lösungsmittel berücksichtigt, so müssen sich für die einfachen Säuremolekeln konstante Verteilungskoeffizienten ergeben, d.h.

$$\frac{[m_1]}{c_w}$$

muß konstant bleiben. Die Gleichungen (1) und (2) auf Seite 57 erlauben, für beliebige Säurekonzentrationen in der Phase des organischen Lösungsmittels den in monomeren Molekeln vorliegenden Anteil $[m_1]$ nach der folgenden Gleichung zu berechnen:

$$[m_1] = -\frac{1}{4\varkappa} + \frac{1}{(4\varkappa)^2} + \frac{c_a}{2\varkappa}$$

Diese Berechnungen wurden für die anhydridfreie Milchsäure bei der Verteilung zwischen Amylalkohol und Wasser bezw. n/2 Schwefelsäure sowie zwischen Aether und Wasser durchgeführt und die Ergebnisse in den Tabellen 30, 31 und 32 zusammengestellt.

Tabelle 30

Wahrer Verteilungskoeffizient von anhydridfreier Milchsäure zwischen Amylalkohol und Wasser bei 20° C

(Nach Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation in der wässerigen und der Assoziation in der amylalkoholischen Phase)

Gesamtkonzentration der Milchsäure in wässeriger Schicht c_w' Mol/Liter	Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht c_w Mol/Liter	Gesamtkonzentration der Säure in amylalkoholischer Schicht c_{al} Mol/Liter	Konzentration der einfachen Molekel in amylalkoholischer Schicht $[m_1]$	Wahrer Verteilungskoeffizient $\frac{[m_1]}{c_w} = f_0$
1	2	3	4	5
1,173	1,1586	0,5285	0,517	0,4463
1,122	1,1079	0,5050	0,494	0,4468
1,071	1,0572	0,4815	0,472	0,4465
1,020	1,0066	0,4580	0,449	0,4461
0,969	0,9559	0,4345	0,427	0,4467
0,918	0,9053	0,4110	0,404	0,4463
			Mittel:	0,4465
Der graphisch extrapolierte Wert für f_0 betrug:			f_0 =	0,4465

Tabelle 31

Wahrer Verteilungskoeffizient von anhydridfreier Milchsäure zwischen Amylalkohol und 0,5 normaler Schwefelsäure bei 20° C

(Nach Berücksichtigung der Assoziation in der amylalkoholischen Phase)

Konzentration der Milchsäure in wässeriger Schicht c_w Mol/Liter	Gesamtkonzentration der Säure in amylalkoholischer Schicht c_{al} Mol/Liter	Konzentration der einfachen Molekeln in amylalkoholischer Schicht $[m_1]$	Wahrer Verteilungskoeffizient $\frac{[m_1]}{c_w} = f_0$
1	2	3	4
1,170	0,5343	0,523	0,4470
1,119	0,5106	0,500	0,4469
1,068	0,4869	0,477	0,4467
1,017	0,4632	0,454	0,4465
0,966	0,4395	0,432	0,4472
0,915	0,4158	0,409	0,4470
		Mittel:	0,4469
Der graphisch extrapolierte Wert für f_0 betrug:		f_0 =	0,4469

Tabelle 32

Wahrer Verteilungskoeffizient von anhydridfreier Milchsäure zwischen Aether und Wasser bei 20° C

(Nach Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation in der wässerigen und der Assoziation in der ätherischen Schicht)

Gesamtkonzentration der Milchsäure in wässeriger Schicht c_w' Mol/Liter	Konzentration der undissoziierten Säure in wässriger Schicht c_w Mol/Liter	Gesamtkonzentration der Säure in ätherischer Schicht c_a Mol/Liter	Konzentration der einfachen Molekel in ätherischer Schicht $[m_1]$	Wahrer Verteilungskoeffizient $\frac{[m_1]}{c_w} = f_0$
1	2	3	4	5
1,205	1,1900	0,1087	0,1059	0,08899
1,150	1,1355	0,1036	0,1010	0,08894
1,095	1,0809	0,0985	0,0962	0,08900
1,040	1,0263	0,0934	0,0913	0,08896
0,985	0,9718	0,0883	0,0864	0,08891
0,930	0,9172	0,0832	0,0816	0,08896
			Mittel:	0,08896

Der graphisch extrapolierte Wert für f_0 betrug: f_0 = 0,08895

G. Ueber die Anwendung der Verteilungskoeffizienten zu analytischen Zwecken.

Kennt man die Verteilungskoeffizienten der drei betrachteten Säuren, Milchsäure, Glykolsäure, α-Oxybuttersäure, zwischen Wasser und Aether bezw. Wasser und Amylalkohol, so läßt sich die Konzentration von Lösungen dieser Säuren durch Schütteln mit dem organischen Lösungsmittel und Analyse der organischen Phase nach Einstellung des Gleichgewichtes bestimmen, wenn die Volumina beider Phasen bekannt sind.

Ist z.B.:

C = Gesamtkonzentration der Milchsäure in Millimol,

c_w = Endkonzentration der Milchsäure in der wässerigen Phase in Millimol/ccm,

c_a = Endkonzentration der Milchsäure in der amylalkoholischen Phase in Millimol/ccm,

v_w = Endvolumen der wässerigen Phase in ccm,

v_a = Endvolumen der amylalkoholischen Phase in ccm,

so ist

$$C = c_w \cdot v_w + c_a \cdot v_a \quad .$$

Da nun

$$c_w = \frac{c_a}{f} \quad ,$$

wobei f den scheinbaren Verteilungskoeffizienten der Milchsäure zwischen Amylalkohol und Wasser bedeutet, so folgt

$$C = c_a \cdot \left(\frac{v_w}{f} + v_a \right).$$

Nun sind die Endvolumina v_w und v_a infolge der Löslichkeit von Amylalkohol in Wasser - der Amylalkohol ist ja vorher mit Wasser gesättigt - mit den Anfangs-Volumina nicht identisch und müßten daher aus den Anfangsvolumina berechnet werden. Die Korrektion für die Volumänderung läßt sich bestimmen und zwar entweder durch unmittelbare Volummessung oder in der Weise, daß die durch das Schütteln eintretende Konzentrationsänderung eines zugesetzten, nur in einer der beiden Phasen löslichen Stoffes durch Titration ermittelt wird. Bei Anwendung dieser Bestimmungsart in der Praxis wird man es nun fast nie mit reinen Milchsäurelösungen zu tun haben. Vielmehr werden andere gelöste Stoffe - Salze, Zucker usw. - durch ihre aussalzende Wirkung den Verteilungskoeffizienten der Milchsäure und die Volumänderungen der Phasen beeinflussen und zu Fehlern Veranlassung geben, wenn die Aenderungen nicht berücksichtigt werden. So wird es sich bei lebensmittelchemischen Untersuchungen, z.B. bei der Bestimmung der Milchsäure in Fruchtsäften, Obstkonserven, Kunsthonig und alkoholfreien Getränken, vielfach um Zuckerarten als wesentlich störende Stoffe handeln. Die Klärung dieser Verhältnisse, d.h. die Ausarbeitung von Methoden zur Bestimmung der Milchsäure bei Gegenwart größerer Mengen störender Stoffe unter Benutzung der in vorliegender Arbeit ermittelten Verteilungskoeffizienten soll einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

H. Zusammenfassung.

1. Die quantitative Bestimmung der Milchsäure in tierischen und pflanzlichen Stoffen bereitet insofern Schwierigkeiten, als sie hierbei von störenden Säuren abgetrennt werden muß. Die langwierigen Arbeiten, die bei den meisten Bestimmungsverfahren zur vollständigen Extraktion der Milchsäure mittels eines geeigneten organischen Lösungsmittels notwendig sind, können vermieden werden, wenn auf diese verzichtet und dafür die zu untersuchende Lösung nur bis zur Einstellung des Gleichgewichtes mit dem zur Extraktion dienenden Lösungsmittel geschüttelt wird. Aus der Kenntnis der Verteilungskoeffizienten zwischen Milchsäure und dieser Flüssigkeit läßt sich dann der Milchsäuregehalt der untersuchten Lösung aus der in der Verteilungsflüssigkeit gefundenen Menge berechnen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der praktischen Durchführung dieses Gedankens. Aus Analogiegründen wurden die Versuche auf Glykolsäure und α-Oxybuttersäure ausgedehnt.

2. Die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumglykolat, Kaliumlaktat und Kalium-α-Oxybutyrat in wässeriger Lösung wurde bei 18° C in den Verdünnungen 8 - 1024 Liter/Mol bestimmt. Die Grenzwerte der molaren Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung wurden zu 115,6, 110,3 und 106,9 extrapoliert und daraus die Grenzwerte der Glykolsäure, Milchsäure und α-Oxybuttersäure zu 366,0, 360,7 und 357,3 berechnet. Zur Extrapolation von λ_∞ wurde das K o h l r a u s c h 'sche Quadratwurzelgesetz benutzt. Es zeigte sich, daß die molaren Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Kubikwurzel aus den Konzentrationen nahezu gerade Linien ergeben. Diese einfache Abhängigkeit gilt nicht mehr für die verdünntesten Lösungen, bei denen sich eine lineare Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Konzentration zeigt. Zur Ermittlung von λ_∞ wurde trotz eines unwesentlichen Fehlers das einfache Verfahren der Extrapolation der Quadratwurzelgeraden bis zu c = 0 angewandt.

3. Die elektrische Leitfähigkeit und Dissoziationskonstanten von Glykolsäure, Milchsäure und α-Oxybuttersäure wurden bei 18° C in den Verdünnungen 8 - 1024 Liter/Mol bestimmt. Die Dissoziationskonstanten erwiesen sich hierbei als abhängig von der Konzentration.

4. Für die Bestimmung der Dissoziationsgrade wurde ein Interpolationsverfahren abgeleitet, welches gestattet, für beliebige Konzentrationen der Glykolsäure, Milchsäure und α-Oxybuttersäure den zugehörigen Dissoziationsgrad zu berechnen:

$$\log c + 2{,}0646 \cdot \log \alpha - 1{,}0323 \cdot \log (1 - \alpha) + 3{,}8414 = 0 \quad \text{(Glykolsäure)}$$

$$\log c + 2{,}0613 \cdot \log \alpha - 1{,}0307 \cdot \log (1 - \alpha) + 3{,}8664 = 0 \quad \text{(Milchsäure)}$$

$$\log c + 2{,}0556 \cdot \log \alpha - 1{,}0278 \cdot \log (1 - \alpha) + 3{,}8331 = 0 \quad \text{(α-Oxybuttersäure)}$$

Diese Interpolationsgleichungen wurden an Hand von Leitfähigkeitsmessungen geprüft und berechnete sowie beobachtete Werte als gut übereinstimmend gefunden.

5. Der Verteilungskoeffizient der anhydridfreien Milchsäure zwischen Amylalkohol und Wasser wurde bei 20° für Konzentrationen bis etwa 1 Mol/Liter bestimmt. Auch bei rechnerischer Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation der Milchsäure in Wasser ist der Verteilungskoeffizient der undissoziierten Milchsäure nicht konstant, sondern abhängig von der Konzentration. Er fällt von

0,4562 bei c_w = 1,1586 Mol/Liter

bis 0,4156 bei c_w = 0,1983 Mol/Liter.

Der Verteilungskoeffizient von anhydridfreier Milchsäure zwischen Amylalkohol und n/2 Schwefelsäure (praktisch vollkommene Zurückdrängung der

elektrolytischen Dissoziation der Milchsäure in der wässerigen Phase) erwies sich ebenfalls als von der Konzentration der Milchsäure abhängig.

6. Aehnliche Resultate ergab die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten der anhydridfreien Milchsäure zwischen Aether und Wasser. Wegen der geringeren Löslichkeit der wässerigen Lösungen von Milchsäure in Aether ist der Verteilungskoeffizient wesentlich ungünstiger.

7. Verteilungsversuche der chemisch reinen Handelsmilchsäure und technischen Milchsäure zwischen Amylalkohol bezw. Aether und Wasser zeigen, daß die Verteilungskoeffizienten dieser Säuren wesentlich abweichen von denjenigen der anhydridfreien Milchsäure. Es ist daraus zu schließen, daß die Laktylmilchsäure einen erheblichen Einfluß auf das Verteilungsverhältnis ausübt.

8. Die Verteilungskoeffizienten der α-Oxybuttersäure und Glykolsäure zwischen Amylalkohol bezw. Aether und Wasser bezw. n/2 Schwefelsäure wurden bei 20° C ermittelt:

Glykolsäure (zwischen Amylalkohol und Wasser):

$$f = \frac{c_{al}}{c_w} = 0{,}1887 \quad (c_w = 1{,}1579 \text{ Mol/Liter})$$

$$\text{bis } f = \quad 0{,}1756 \quad (c_w = 0{,}2363 \text{ Mol/Liter}),$$

Glykolsäure zwischen Amylalkohol und n/2 Schwefelsäure):

$$f = \frac{c_{al}}{c_w} = 0{,}1936 \quad (c_w = 1{,}176 \text{ Mol/Liter})$$

$$\text{bis } f = 0{,}2000 \quad (c_w = 0{,}231 \text{ Mol/Liter}),$$

Glykolsäure (zwischen Aether und Wasser):

$$f = \frac{c_a}{c_w} = 0{,}02997 \quad (c_w = 1{,}1311 \text{ Mol/Liter})$$

$$\text{bis } f = 0{,}03578 \quad (c_w = 0{,}2432 \text{ Mol/Liter}),$$

Glykolsäure (zwischen Aether und n/2 Schwefelsäure):

$$f = \frac{c_a}{c_w} = 0{,}02946 \quad (c_w = 1{,}161 \text{ Mol/Liter})$$

$$\text{bis } f = 0{,}03582 \quad (c_w = 0{,}201 \text{ Mol/Liter}),$$

α-Oxybuttersäure (zwischen Amylalkohol und Wasser):

$$f = \frac{c_{al}}{c_w} = 1{,}162 \quad (c_w = 1{,}1613 \text{ Mol/Liter})$$

$$\text{bis } f = 1{,}097 \quad (c_w = 0{,}2119 \text{ Mol/Liter}),$$

α-Oxybuttersäure (zwischen Amylalkohol und n/2 Schwefelsäure):

$$f = \frac{c_{al}}{c_w} = 1{,}166 \quad (c_w = 1{,}179 \text{ Mol/Liter})$$

$$\text{bis } f = 1{,}102 \quad (c_w = 0{,}219 \text{ Mol/Liter}),$$

α-Oxybuttersäure (zwischen Aether und Wasser):

$$f = \frac{c_a}{c_w} = 0{,}3994 \quad (c_w = 1{,}1615 \text{ Mol/Liter})$$

bis $f = 0{,}3247 \quad (c_w = 0{,}2257 \text{ Mol/Liter})$,

α-Oxybuttersäure (zwischen Aether und n/2 Schwefelsäure):

$$f = \frac{c_a}{c_w} = 0{,}4175 \quad (c_w = 1{,}175 \text{ Mol/Liter})$$

bis $f = 0{,}4070 \quad (c_w = 0{,}230 \text{ Mol/Liter})$.

9. Der Gang der Verteilungskoeffizienten mit der Konzentration erklärt sich durch Polymerisation der Säuren im organischen Lösungsmittel. Aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet sich die Bildung von Doppelmolekeln mit folgenden Polymerisationskonstanten

$$K = \frac{[m_2]}{[m_1]^2}$$ für Milchsäure:

Aether gesättigt mit Wasser:	$K = 0{,}126$
Amylalkohol gesättigt mit Wasser:	$K = 0{,}021$
Amylalkohol gesättigt mit n/2 Schwefelsäure:	$K = 0{,}021$

für α-Oxybuttersäure:

Aether gesättigt mit Wasser:	$K = 0{,}070$
Amylalkohol gesättigt mit Wasser:	$K = 0{,}0066$

für Glykolsäure:

Amylalkohol gesättigt mit Wasser:	$K = 0{,}046$.

10. Aus diesen Messungen und Berechnungen ergeben sich die wahren Verteilungskoeffizienten der einfachen und undissoziierten Milchsäuremolekeln $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$ bei 20° C

zwischen Amylalkohol und Wasser zu:	$f_0 = 0{,}4465$
" " " n/2 Schwefelsäure zu:	$f_0 = 0{,}4469$
" Aether und Wasser zu:	$f_0 = 0{,}08896$

11. Es werden Hinweise auf die Anwendung der Verteilungskoeffizienten zu analytischen Zwecken gegeben.

L e b e n s l a u f .

Am 3.Januar 1903 wurde ich, P a u l S c h m i t t , als Sohn des Betriebsleiters Jean Schmitt in Köln-Ehrenfeld geboren. Zunächst besuchte ich die Volksschule und anschließend das humanistische Schillergymnasium zu Köln-Ehrenfeld, an dem ich am 10.März 1923 die Reifeprüfung ablegte. Dann widmete ich mich dem Studium der Chemie und zwar die ersten beiden Semester an der Universität Köln, die weiteren an der Universität München. Das erste Verbandsexamen bestand ich am 30.Juli 1925 im Chemischen Laboratorium des Staates der Universität München, das zweite Verbandsexamen am 19.Dezember 1927 im Laboratorium für angewandte Chemie der gleichen Universität. Seit dieser Zeit beschäftige ich mich mit der vorliegenden Doktorarbeit, die ich im Winter-Semester 1929/30 zum Abschluß brachte.

Ausführung:
Vervielfältigungsanstalt M. Hunold, Braunschweig, Friedensallee 3